



# Excitation électronique et relaxation de matériaux soumis à une irradiation laser ultrabrève

Jean-Philippe Colombier

## ► To cite this version:

Jean-Philippe Colombier. Excitation électronique et relaxation de matériaux soumis à une irradiation laser ultrabrève. Physique [physics]. Université Jean Monnet, 2014. tel-01271993

**HAL Id: tel-01271993**

**<https://hal-ujm.archives-ouvertes.fr/tel-01271993>**

Submitted on 9 Feb 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Université Jean Monnet

*Document de synthèse préparé en vue d'obtenir le diplôme d'Habilitation à  
Diriger des Recherches*

---

## EXCITATION ÉLECTRONIQUE ET RELAXATION DE MATÉRIAUX SOUMIS À UNE IRRADIATION LASER ULTRABRÈVE

---

Jean-Philippe COLOMBIER

*Soutenue publiquement le 21 novembre 2014 devant le jury composé de :*

Juergen Reif	Professeur des Universités Université BTU de Cottbus (Allemagne)	Rapporteur
Philippe Delaporte	Directeur de recherche CNRS Laboratoire LP3, Aix-Marseille université	Rapporteur
Stéphane Guizard	Ingénieur de Recherche CEA Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique	Rapporteur
Eric Fogarassy	Directeur de recherche CNRS Laboratoire Icube, Telecom Physique Strasbourg	Président
Florence Garrelie	Professeur des Universités, Membre IUF Laboratoire Hubert Curien, Université Jean Monnet	Examineur
Tatiana Itina	Directeur de recherche CNRS Laboratoire Hubert Curien, Université Jean Monnet	Examineur
Florent Pigeon	Professeur des Universités Laboratoire Hubert Curien, Université Jean Monnet	Examineur
Razvan Stoian	Chargé de recherche CNRS Laboratoire Hubert Curien, Université Jean Monnet	Examineur



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Notice individuelle</b>	<b>1</b>
	Curriculum Vitæ . . . . .	3
	Synthèse de la carrière . . . . .	4
	Encadrement doctoral & scientifique . . . . .	5
	Activités d'enseignement . . . . .	7
	Participation à des programmes de recherche . . . . .	11
	Implication collective & responsabilités administratives . . . . .	14
	Publications & production scientifique . . . . .	16
<b>II</b>	<b>Mémoire de recherche</b>	<b>27</b>
	Préambule . . . . .	29
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>31</b>
1.1	Quelques applications des impulsions ultracourtes . . . . .	32
1.1.1	Particularités et potentialités . . . . .	32
1.1.2	Un environnement local favorable . . . . .	32
1.2	Confinement de l'énergie & réponse du matériau . . . . .	34
1.3	Description de l'état transitoire du matériau . . . . .	38
<b>2</b>	<b>Excitation de la structure électronique en phase solide</b>	<b>41</b>
2.1	Contexte scientifique . . . . .	42
2.2	Conséquence du déséquilibre thermique sur la structure de bandes . . . . .	44
2.2.1	Effet de l'écrantage sur la densité d'états électroniques . . . . .	44
2.2.2	La répulsion coulombienne à l'origine du décalage de la bande $d$ . . . . .	45
2.2.3	Constitution d'une équation d'état électronique . . . . .	46
2.3	Estimation de l'indice optique sous irradiation . . . . .	48
2.3.1	Dynamique moléculaire et Kubo-Greenwood . . . . .	48
2.3.2	Activation plasmonique du tungstène . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Excitation d'ondes de surface et structuration périodique</b>	<b>53</b>
3.1	Formation des structures périodiques de surface . . . . .	54
3.2	Expériences clefs de la formation de LIPSS sur des métaux . . . . .	56
3.2.1	Plasmons de surface comme initiateurs d'un dépôt d'énergie inhomogène . . . . .	56
3.2.2	Diffusion en profondeur de l'énergie et gradients longitudinaux . . . . .	59
3.3	Aspects mésoscopiques : influence de l'orientation cristalline . . . . .	61
3.3.1	Distribution de la désorientation cristalline locale . . . . .	61
3.3.2	Dépendance de l'orientation cristalline et formations de défauts . . . . .	63
3.4	Scénario capillaire et déclenchements d'instabilités en surface . . . . .	64



<b>4</b>	<b>Produits d’ablation, formation de la plume et excitation en phase plasma</b>	<b>67</b>
4.1	Mécanismes d’éjection de matière et produits d’ablation . . . . .	68
4.2	Mise en forme temporelle d’impulsions pour l’optimisation . . . . .	71
4.2.1	Expériences à temps de vol . . . . .	71
4.2.2	Contrôle des espèces ioniques via l’émission spectrale . . . . .	71
4.2.3	Modélisation de la formation de nanoparticules . . . . .	72
4.3	Optimisation numérique du chauffage en régime d’ablation . . . . .	74
4.3.1	Une forme temporelle adaptée à chaque régime d’ablation . . . . .	75
4.3.2	Optimisation de l’excitation thermique en phase plasma . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Interaction confinée : focalisation dans un solide transparent</b>	<b>79</b>
5.1	Focalisation dans un solide diélectrique transparent . . . . .	80
5.1.1	Régime d’auto-focalisation et équation de Schrödinger . . . . .	80
5.1.2	Etirage d’impulsions pour le contrôle de l’excitation . . . . .	82
5.2	Excitation du plasma électrons-trous . . . . .	83
5.2.1	Faisceaux de Bessel ultracourts et structuration par tir unique . . . . .	83
5.2.2	Imagerie ultrarapide et détermination de la dynamique des électrons libres . . . . .	84
5.3	Formation d’onde de choc dans le solide . . . . .	86
5.3.1	Relaxation des contraintes dans la silice . . . . .	86
5.3.2	Mesure relative et contrôle de la génération d’onde de choc dans le PZT . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>91</b>
6.1	Synthèse des travaux réalisés . . . . .	92
6.2	Description du champ électromagnétique pour l’interaction . . . . .	94
6.2.1	Modélisation EM & formation de LIPSS en surface . . . . .	94
6.2.2	Modélisation EM & formation de nanoréseaux en volume . . . . .	96
6.3	Changement structurel ultrarapide . . . . .	97
6.3.1	Expériences de structuration sur matériaux à transition de phase . . . . .	98
6.3.2	Changement de phase cristalline ultrarapide du nickel . . . . .	99
6.4	Modélisation de l’excitation de matériaux non standards . . . . .	101
6.4.1	Propriétés des alliages inox par DFT . . . . .	101
6.4.2	Matériaux carbonés et diélectriques, vers la TD-DFT ? . . . . .	102
<b>III</b>	<b>Recueil de publications significatives</b>	<b>111</b>
	<b>Publication 1 : Physical Review B 71, 165406 (2005)</b>	<b>115</b>
	<b>Publication 2 : Physical Review B 82, 035430 (2010)</b>	<b>121</b>
	<b>Publication 3 : Optics Express 19, 19150 (2011)</b>	<b>137</b>
	<b>Publication 4 : New Journal of Physics 14, 0130139 (2012)</b>	<b>147</b>
	<b>Publication 5 : Applied Physics Letters 104, 021107(2014)</b>	<b>167</b>
	<b>Publication 6 : Physical Review B 89, 115117 (2014)</b>	<b>171</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>183</b>

Première partie

**Notice individuelle**



# CURRICULUM VITÆ

36 ans, Pacsé 1 enfant

Laboratoire Hubert Curien - 18, rue du Pr Benoît Lauras 42 000 Saint-Etienne

☎ : 04 77 91 58 00 - 📠 : 06 63 10 91 47

✉ : [Jean.philippe.colombier@univ-st-etienne.fr](mailto:Jean.philippe.colombier@univ-st-etienne.fr)

---

## Expériences Professionnelles

---

**2007–2014** : **Maître de conférences** à l'*Université Jean Monnet de Saint Etienne*. 63<sup>ème</sup> section. Telecom Saint-Etienne (ex. Istase). Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516 Université Jean Monnet.

Décharges « jeune chercheur » obtenues en 2009 et 2010.

**2006–2007** : **Postdoctorat CNRS** à l'*Observatoire de Paris -Meudon*. Laboratoire d'Etude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique. JETSET - « Expériences d'hydrodynamique radiative sur les grands lasers dans le contexte astrophysique ».

**2005–2006** : **Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche** à l'*Université Jean Monnet de Saint Etienne* IUT Mesures Physiques - « Optimisation numérique d'expériences d'ablation laser par impulsions laser subpicosecondes ».

**2002–2005** : **Doctorant CEA** au *Commissariat à l'Energie Atomique -DAM Ile de France-Bruyères-le-Châtel*. CDD au Département de Physique Théorique et Appliquée - (Contrat CTBU).

---

## Formation

---

**2002–2005** : **Thèse de doctorat - Spécialité Optique** de l'*Université Jean Monnet, Saint Etienne*. **Mention très honorable**. « Théorie et simulation de l'interaction des impulsions laser ultracourtes, à flux modéré, avec les solides métalliques ». Soutenue publiquement le 07 octobre 2005 devant le jury composé de :

Gérard Mourou	<i>LOA-ENSTA, Palaiseau</i>	Président
Guillaume Petite	<i>CEA-Ecole Polytechnique, Palaiseau</i>	Rapporteur
Christian Stenz	<i>CELIA, Bordeaux</i>	Rapporteur
Marc Sentis	<i>LP3, Marseille</i>	Examineur
Eric Audouard	<i>UJM, Saint-Etienne</i>	Directeur de thèse
Patrick Combis	<i>CEA, Bruyères-le-Châtel</i>	Co-encadrant

**1999–2002** : **Magistère des Sciences de la Matière** à l'*Ecole Normale Supérieure et l'Université Claude Bernard - Lyon I*.

**DEA Particules Noyaux Atomes et Photons en 2001-2002** à l'*Université Claude Bernard - Lyon*. **Mention Bien**.

Stages de laboratoire : CEA/DAM Ile de France (4 mois) - Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble (3 mois) - Laboratoire TSI de St Etienne (2 mois).

**1997–1999** : **DEUG de Sciences de la Matière** à l'*Université Jean Monnet - Saint Etienne*. **Mention Assez-Bien**.

# SYNTHÈSE DE LA CARRIÈRE

Nommé sur un poste de Maître de conférences au **1<sup>er</sup> Septembre 2007** à l'Université Jean Monnet de Saint Etienne, j'effectue mes recherches au Laboratoire Hubert Curien (UMR C.N.R.S. 5516) et mon activité d'enseignement à Telecom Saint-Etienne (ex. Istase). Celle-ci est principalement axée sur les systèmes optiques et la photonique avancée. Mes activités de recherche au Laboratoire Hubert Curien s'organisent au travers des thèmes suivants :

- Aspects fondamentaux de l'interaction laser ultrabref-matière en phase solide
- Applications à la structuration périodique par excitation d'ondes de surface
- Ablation laser et optimisation de l'excitation en phase plasma
- Simulation de la propagation laser en volume de diélectriques pour la conception de guides d'onde enterrés

Les différentes activités du laboratoire sont regroupées au sein de deux départements scientifiques, eux-mêmes divisés en deux thématiques. Des projets scientifiques structurants du Laboratoire ont été identifiés au sein de ces différentes thématiques. J'ai été intégré dès mon recrutement au sein du projet ULTRA, afin de développer la modélisation de l'interaction laser ultracourt-solide. En 2008, j'ai été sollicité pour mettre en place et prendre la **responsabilité du CiTISE** (Cycle Initial de Telecom St Etienne). Le CiTISE est une formation réalisée en partenariat entre TSE, la Faculté des Sciences et Techniques et l'IUT GEII. Lors de dernière évaluation AERES du Laboratoire en 2009, la direction du laboratoire m'a confié l'**animation de l'axe transverse « Ripples » au sein de la thématique**. Cet axe transverse permet d'assurer la coordination scientifique entre les projets ULTRA (Resp : R. Stoian) et PLD (Resp : F. Garrelie). Cela a abouti à de nombreux échanges inter-projets et à l'obtention en 2012 d'un **programme ANR Blanc International** franco-roumain que je **coordonne**.

En 2009/2010 et 2010/2011, j'ai demandé et obtenu du Conseil Scientifique de l'Université une **décharge « jeune chercheur »**, qui m'a permis de fortement développer mes actions dédiées à la modélisation de la structuration de surface, et de participer ainsi à une **quinzaine de projets et contrats** sur les 4 dernières années. Enfin, le Laboratoire Hubert Curien a présenté deux programmes dans le cadre appels à projet « *Investissement d'Avenir* » :

- Un projet d'équipement d'excellence EquipEx MANUTECH-USD
- Un projet de Laboratoire d'Excellence LabEx MANUTECH-SISE

Ces deux projets ont été retenus respectivement en janvier et mars 2011. Dans les deux cas, le Laboratoire Hubert Curien est chargé de la coordination globale de ces deux initiatives. Mon activité de recherche est définie au cœur de ces Labex et Equipex. J'ai été sollicité en 2011 pour assurer l'**animation scientifique de l'un des 4 axes du Labex Manutech-SISE** : l'Axe 1 « **HIERARCHICAL SURFACES** » dont l'objectif est la structuration de surfaces avec une approche multi-échelle. Je suis ainsi **membre du comité scientifique du LabEx Manutech-SISE**. Enfin, en 2014, je viens d'effectuer ma demande d'**autorisation de soutenance d'HDR**, après avis favorable du comité scientifique et de la direction du laboratoire.

# ENCADREMENT DOCTORAL & SCIENTIFIQUE

---

---

## 5 Co-directions et co-encadrements de thèses

---

- [1] Thèse de **Mourad Bounhalli** (co-Direct. : F. Pigeon & F. Garrelie & Co-tutelle avec Cottbus - Allemagne)  
« *Dynamique de la formation de nanostructures périodiques par impulsions laser ultra brèves sur une surface métallique* ».  
[33% d'encadrement] Thèse Ministère  
Début : 10/2008 - [Soutenue le 15/12/11]
- [2] Thèse de **Yoan di Maio** (co-Direct. : E. Audouard puis F. Pigeon)  
« *Interaction laser-matière en régime d'impulsions ultra-brèves : Application aux matériaux à destination de senseurs* ».  
[50% d'encadrement] Thèse CIFRE SAGEM  
Début : 09/2009 - [Soutenue le 31/05/13]  
Dérégulation accordée par le Conseil Scientifique en 2010.
- [3] Thèse de **Praveen Kumar Velpula** (co-Direct. : R. Stoian)  
« *Ultrafast dynamics and control of laser induced structural modifications on mesoscopic scales : application to laser photoinscription of optical materials* ».  
[30% d'encadrement] Thèse Ministère  
Début : 10/2011 - [Soutenance prévue 09/14]  
Prix : "Best student oral prize" & "Best Student Paper Award" - Photonics West 2014  
Dérégulation accordée par le Conseil Scientifique en 2014.
- [4] Thèse de **Andrey Voloshko** (co-Direct. : T. Itina)  
« *Modélisation de décharge spark et formation de nanoparticules dans le plasma* ».  
[40% taux d'encadrement] Thèse projet européen BUONAPART-E  
Début : 04/2012- [Soutenance prévue 03/15]
- [5] Thèse de **Anton Rudenko** (co-Direct. : T. Itina)  
« *Etude numérique de la nanotransformation des cibles semi-conductrices et diélectriques par irradiation laser ultra-brève* ».  
[50% taux d'encadrement] Thèse LABEX MANUTECH SISE  
Début : 04/2014- [Soutenance prévue 03/17]  
Dérégulation accordée par le Conseil Scientifique en 2014.

---

## 3 Participations à la formation de doctorants et à leur jury de thèse

---

- [6] Thèse de **Matthieu Guillermin** [soutenue le 14/05/09]  
« *Étude du panache d'ablation laser femtoseconde, contrôle et optimisation des procédés* ».  
Thèse Ministère effectuée sous la direction de F. Garrelie & E. Audouard

- [7] Thèse de **Cherif Sow** [soutenue le 06/06/13]  
« Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique - photonique ».  
Thèse Ministère effectuée sous la direction de F. Goutaland & F. Vocanson
- [8] Thèse de **Florent Bourquard** [soutenue le 06/12/13]  
« Ablation laser femtoseconde assistée d'une mise en forme temporelle pour le dépôt de couches minces et la synthèse de nanoparticules ».  
Thèse Ministère effectuée sous la direction de F. Garrelie & C. Donnet

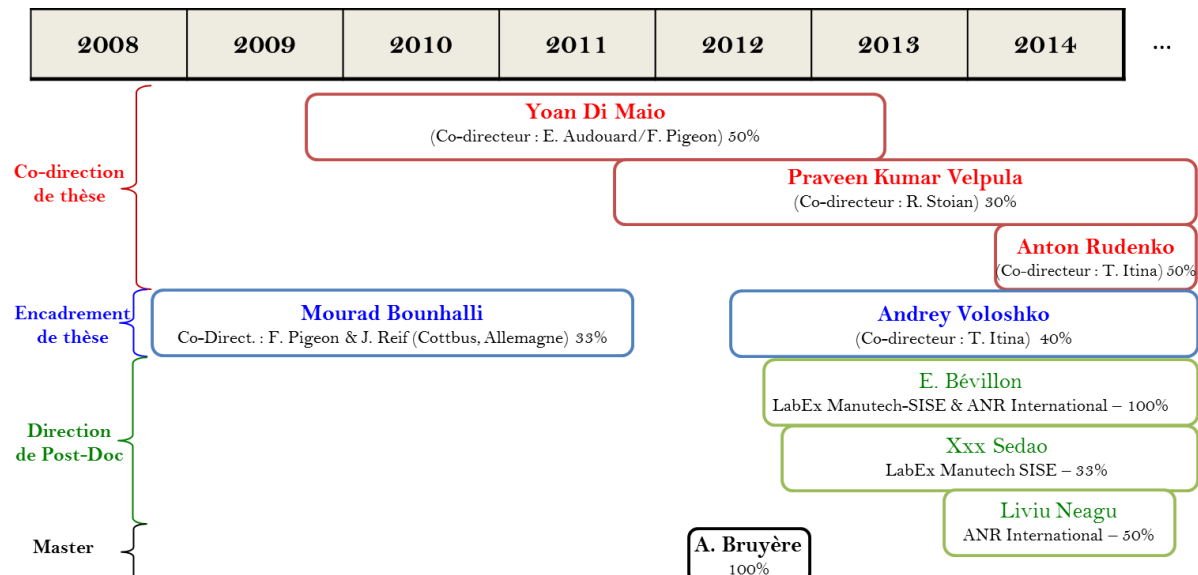
### 3 Directions scientifiques de Post-doctorants

- [9] **Emile Bévillon** sur la « simulation de la dynamique des propriétés optiques des matériaux irradiés par impulsions laser ultrabrèves ». [Du 01/09/2012 au 31/12/2014] [28 mois]  
[100% taux d'encadrement] Financement LABEX MANUTECH SISE & ANR Blanc DYLPSS
- [10] **Xxx Sedao** sur « Revealing the structural effects induced by LIPSS formation with a HR-EBSD approach ». [Du 01/10/2012 au 31/03/2015] [30 mois]  
[33% taux d'encadrement] Financement LABEX MANUTECH SISE
- [11] **Liviu Neagu** sur « Ultrafast laser-induced periodic surface structure on pre-structured surface ». [Du 01/11/2013 au 31/01/2014] puis du [01/07/2014 au 30/11/2014] [7 mois]  
[50% taux d'encadrement] Financement ANR BLANC DYLPSS

### 1 Direction de stage de Master

- [12] **Aurélien Bruyère** sur la « Nano-structuration périodique de surfaces métalliques par laser femtoseconde : expérience de double-impulsions et analyse fréquentielle ». [Du 01/04/2012 au 30/06/2012] [3 mois]  
[100% taux d'encadrement]

L'ensemble de l'encadrement scientifique est résumé sur le synoptique ci-dessous :



# ACTIVITÉS D'ENSEIGNEMENT

## Listes des matières enseignées

Nom de l'Unité d'Enseignement	CM (h)	TD (h)	TP (h)	Public concerné	Période
Conversion d'énergie		52		IUT MP 1A	2005-2006
Machines thermiques		14		IUT MP 1A	2005-2006
Thermodynamique			22	IUT MP 1A	2005-2006
Certificat Informatique et Internet			12	Form. Pro.	2006-2007
Introduction à l'optique	6	6		FA 1A	2007-2008
Introduction à Matlab			18	FI 1A	2007-2009
Systèmes linéaires et projets Matlab			24	FI 1A	2007-2009
Traitement numérique des données		24		FI 2A	2007-2009
Signaux aléatoires		24		FI 1A	2007-2009
Ondes scalaires	12			FI 1A	2007-2009
Traitement Numérique du Signal	6	6	6	FA 2A	2007-2009
Probabilités		40		FI 1A	2007-2011
Photométrie	6	6	6	FA 2A	2007-2012
Tests et Statistiques	6	6	6	FA 2A	2007-2013
Projet Recherche & innovation		10		FI 2A	2012-2013
Sources de rayonnement	6	6		FA 2A	2007-2014
Thermodynamique	15	15		CiTISE 2A	2009-2014
Projets Scientifiques (APP)		14		CiTISE 1A	2009-2014
Interaction lumière-matière	6	6		FA 2A	2011-2014
Méthodes numériques pour la photonique	11	15		M2 & FI 3A	2009-2014
Electromagnétisme		30		FI 1A	2009-2014
Electrostatique - Magnétostatique		18		FI 1A	2009-2014
Optique non-linéaire	9	9		FI 2A	2012-2014
Filamentation laser (semaine photonique)			3	FI 2A & E.D.	2012-2014
Théorie des lasers	6	6		FA 2A	2012-2014
Introduction à l'optique-photonique	12			FI 1A	2012-2014
Stages ouvriers		2		FI 1A	2007-2014
Stages de fin d'études		14		FI 3A	2008/2014
Tuteur étudiant apprentissage		8		FA 1A-2A-3A	2008-2014

FI & FA sont les "Filière Initiale" et "Filière par Apprentissage" de TSE, respectivement.

1A & 2A correspondent aux 1<sup>ère</sup> année ( $\simeq$  Licence 3A) et 2<sup>ème</sup> année ( $\simeq$  Master I) de l'école d'ingénieur.

M2 et E.D. sont les cours en commun avec le Master II & ouverts à la formation doctorale.

MP correspond au département "Mesures Physiques"



---

## Détails des principaux enseignements

---

Lors de mon intégration à l'école d'ingénieur Telecom Saint-Etienne, mon service d'enseignement était très différent de celui actuel. A l'exception de certaines matières, quelques cours dont j'avais la charge ont été modifiés ou supprimés lors d'évolution de la maquette pédagogique. Pour le reste, les changements de cours ont été un choix, mes deux années de décharge (64h en 2009/2010-2010/2011) m'ayant permis de me libérer des plus éloignés de mes intérêts et les aléas faisant que de nouveaux cours se sont libérés. Ainsi, j'ai été en charge de plusieurs cours de mathématiques à mon arrivée (probabilités (TD), tests et statistiques (CM & TD) et analyse numérique(TD)) que j'ai pu progressivement troquer contre des cours de physiques plus proches de mes aspirations et de mes activités de recherche. Aujourd'hui, mon service s'articule essentiellement autour de cours d'électromagnétisme et de photonique, pour lesquels il m'est bien plus possible de proposer des innovations pédagogiques. Dans les paragraphes qui suivent, je présente quelques uns de ces cours, avec lesquels j'ai pu faire une connexion avec mes activités au laboratoire.

A l'origine, un cours d'**ondes scalaires** (principalement autour de l'acoustique) existait en parallèle du cours d'électromagnétisme. J'ai eu la charge de ce cours magistral en 1<sup>ère</sup> année de la formation d'ingénieur dès mon arrivée à l'école. En plus d'être très formateur sur la manière de présenter un cours CM dans un amphithéâtre remuant, ce fut l'occasion d'essayer mes premières armes pédagogiques sur un sujet proche de l'hydrodynamique que je connaissais bien. Deux ans plus tard, ce cours fut supprimé pour amincir le volume horaire des étudiants mais j'ai pris le cours (CM+TD) de **thermodynamique** du cycle préparatoire (de niveau L2) qui est également un domaine scientifique au cœur de mon travail de recherche. J'ai proposé pour ce cours une approche microscopique d'introduction aux grandeurs classiques (pression, température) qui permet, je trouve, d'apporter une démarche plus physique et d'enseigner un début de structure de la matière à des étudiants dont le socle de connaissances est basé sur l'électronique et l'informatique.

Au cours des sept années, j'ai eu l'occasion de m'investir dans de nombreux cours de la filière par apprentissage, pour lesquels l'approche se doit d'être plus concrète et l'approfondissement un peu moindre, faute de temps. Ces cours s'articulent autour des sources et des effets liés à la lumière, qui constituent les grandes questions que l'on peut retrouver dans le mémoire de recherche qui suit. Ainsi, j'ai eu l'occasion d'enseigner (CM+TD) dans cette filière la **photométrie**, les **sources de rayonnement**, la **théorie des lasers**, et l'**interaction lumière-matière**. Le choix des phénomènes prépondérants ainsi que leur compréhension et leurs applications m'a été guidée par mes recherches.

D'un point de vue scientifique plus approfondi, j'ai également pu m'investir dans certains cours de spécialité, accessibles aux étudiants de master et de l'école doctorale, tels que l'**optique non-linéaire** pour laquelle les ordres de grandeurs, et certains effets sont directement puisés dans mes activités d'interaction laser-matière en régime ultrabref. Dans cet esprit, j'ai mis en place un TP

(numérique) sur la **propagation laser par filamentation** dans le contexte de la **semaine de la photonique**, organisée en commun avec Télécom Physique Strasbourg. La méthode proposée est basée sur celle décrite dans le chapitre 5 du mémoire de recherche qui suit. Un cours CM/TD/TP de 3<sup>ème</sup> année (en commun avec le Master 2 de la Faculté de Sciences et Techniques) et dont j'ai la charge en partie, est dédié aux **méthodes numériques pour la nanophotonique**. Les méthodes enseignées sont pour la plupart basées sur celles que j'ai pu rencontrer au cours de mes activités de recherche. En particulier, les méthodes de propagation de faisceau (BPM) et de type Finite-Difference Time-Domain (FDTD), sont largement utilisées dans nos simulations de l'interaction mais elles m'ont obligé à me documenter soigneusement.

Enfin plus récemment, j'ai repris le cours magistral de 1<sup>ère</sup> année d'**introduction à l'optique-photonique** qui demande un certain recul dans ce domaine. Il s'agit d'un cours clef, permettant de faire la promotion du domaine de la photonique, dans un amphithéâtre plus enclin aux activités liées à l'informatique dans notre école de télécommunications. Depuis 2014, je représente d'ailleurs mes collègues « opticiens », dans le cadre du directoire scientifique et dans la commission de définition et évolution des programmes (DEP).

---

### Responsabilité du CiTISE

---

Au cours de ma première année à Telecom St-Etienne (alors Istase), j'ai été sollicité pour mettre en place et prendre la responsabilité du CiTSE (Cycle Initial de Telecom St Etienne), renommé CITISE en 2011 (Cycle Initial en Technologies de l'Information Saint-Étienne). Le CiTISE est une formation réalisée en partenariat entre TSE, la Faculté des Sciences et Techniques (FST) et l'IUT Génie Electrique et Informatique Industrielle (GEII).

Ce cursus consiste en deux années de préparation ayant pour objectif de dispenser les connaissances scientifiques et techniques fondamentales au cursus d'ingénieur en STIC. Il s'adresse à des bacheliers S recrutés sur concours national Geipi-Polytech et s'articule autour d'un DUT GEII. Il est complété sur deux plans. D'une part les bases scientifiques, essentiellement mathématiques et physique, sont renforcées pour préparer à un cursus long devant s'effectuer sans rupture. D'autre part, la sensibilisation au métier et aux activités de l'ingénieur est conduite à l'aide de premières expériences pré-professionnelles (projets, stage) et par l'apport de techniques transverses (communication, gestion de projet, travail en équipe...). Ce cycle, pionnier en France, présente l'avantage d'intégrer explicitement la problématique de la réorientation, puisque des passerelles avec le DUT et le cycle Licence sont proposées au cours du cycle. De plus, ce parcours professionnalisant (DUT) offre des débouchés à l'étudiant désirant interrompre sa formation en fin de cycle. Depuis la rentrée

2011, le CITISE s'est ouvert vers d'autres écoles d'ingénieurs dont Télécom Sud-Paris, Télécom Paris-Tech, Télécom Bretagne et l'Institut Supérieur d'Optique Graduate School, se dotant alors d'un comité de pilotage représentatif des différentes formations d'accueil.

Ce cycle accueille aujourd'hui une cinquantaine d'étudiants en 1<sup>ère</sup> année et une trentaine d'étudiants en 2<sup>ème</sup> année, fournissant ainsi environ 20% de la formation initiale ingénieur de TSE, les autres étudiants rejoignant soit la filière par apprentissage, soit les autres formations.

Les missions qui m'ont été confiées entre 2008 et 2013 (estimées à 140h/an) étaient les suivantes :

- Suivi des étudiants (Effectifs d'environ 80 étudiants entre 2008 et 2013)
- Définition et évolution de la maquette pédagogique TSE (programme, ECTS...)
- Présidences de jurys
- Organisation, calendrier et bilans de l'année pédagogique
- ...

En assurant cette responsabilité durant 6 années, j'ai beaucoup appris des processus d'évaluation et d'innovation pédagogiques, même s'ils étaient orchestrés par le directeur de la formation de l'école. En plus de s'intéresser à l'élaboration du contenu général de formation, j'ai pu mesurer l'impact que pouvait avoir les exigences de chacune des structures (TSE, IUT ou FST) sur les difficultés à offrir une logistique efficace (emploi du temps, répartition entre sites) pour le bon fonctionnement de la formation. Enfin, le rôle de responsable d'année et président de jury est très formateur pour approfondir les moyens de resensibiliser les étudiants au rythme et au niveau de travail demandé ainsi que les collègues enseignants sur les objectifs pédagogiques de la formation.

# PARTICIPATION À DES PROGRAMMES NATIONAUX ET INTERNATIONAUX

---

## Implication dans des programmes nationaux

---

- **ANR BLANC « NANOFLAM »**  
[2011–2014] 90 k€ **Implication : 15%**  
« CONTRÔLE DE LA FILAMENTATION ET DE LA GÉNÉRATION DE PLASMA AVEC LES IMPULSIONS NON-DIFFRACTANTES FEMTOSECONDES EN RÉGIME NONLINÉAIRE. APPLICATIONS À LA NANO-STRUCTURATION LASER À ULTRA HAUT RAPPORT DE FORME »  
Partenaires du projet : LabHC, Ecole Polytechnique & FemtoST Besançon (coord.)
- **ANR BLANC « SMARTLASIR »**  
[2011–2014] 160 k€ **Implication : 15%**  
« SMART 3D ULTRAFast LASER FABRICATION OF EMBEDDED OPTICAL FUNCTIONS IN CHALCOGENIDE MATERIALS USING SELF-IMPROVING SPATIO-TEMPORAL ADAPTIVE CONTROL : APPLICATIONS IN INTEGRATED SPECTROMETRY CONCEPTS FOR IR ASTROPHOTONICS APPLICATIONS »  
Partenaires du projet : Lab. Hubert Curien (coord.), IPAG Grenoble, EVC Université Rennes & FemtoST de Besançon
- **Projet GENCI « DARI »**  
[2013–2014] Heures de calculs sur supercalculateurs : **350000h** en 2013 et **480000h** en 2014  
Moyens nationaux pour le calcul hautes performances - supercalculateur Curie  
« CONDUCTIVITÉ HORS ÉQUILIBRE POUR LE CONTRÔLE DE LA NANOSTRUCTURATION DE MATÉRIAUX PAR LASER ULTRABREF »  
Partenaires du projet : Lab. Hubert Curien (Coord.) & Commissariat à l’Energie Atomique
- **Projet Région « AdaFemtoPLD »**  
[2011–2013] Bourse de Thèse (36 mois) + 25 k€ **Implication : 30%**  
Projet CIBLE Région Rhône-Alpes  
« TAILORING THE PROPERTIES OF FILMS ELABORATED BY PLD THROUGH ADAPTIVE OPTIMIZATION OF FEMTOSECOND LASER »  
Partenaires du projet : Lab. Hubert Curien (Coordinateur), Institut Louis Néel & Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes
- **Projet « LITHO2PP »**  
[2010–2011] Appel Futur et ruptures de l’Institut Telecom  
Partenaires du projet : Lab. Hubert Curien, ENSPS (Strasbourg) & Telecom Bretagne (coord.)
- **Projet « COLAS »**  
[2010] Appel Saint-Etienne Métropole avec partenariat industriel (Impulsion) - 50 k€  
« DÉTECTION EN TEMPS RÉEL ET CONTRÔLE DE L’EXCITATION LASER POUR LA STRUCTU-

RATION DE MATÉRIAUX PAR PROCÉDÉS ADAPTATIFS »

Partenaire : Laboratoire Hubert Curien

---

### Implication dans des réseaux d'excellence nationaux :

---

- **LAB**oratoire d'**EX**cellence Manutech-SISE - **Animateur** de l'axe 1 : « Hierarchical surfaces » [2012–2014] 4.7 M€  
[4 axes - 305 personnes regroupant 4 labos partenaires du PRES de Lyon et 3 industriels]
- **Projet « DYNOPT »** **Porteur & Responsable scientifique**  
[2012-2014] Postdoc (18 mois) +15 k€- LABEX MANUTECH-SISE (Axe 4)  
« MODELING OF TRANSIENT OPTICAL PROPERTIES IN ULTRASHORT LASER-IRRADIATED MATERIALS BY AB INITIO CALCULATION »  
Partenaires du projet : LaHC (Coordinateur)
- **Projet « SEILIPSS »** **Porteur**  
[2012-2015] Post-Doc (30 mois) +20 k€ - LABEX MANUTECH-SISE (Axe 1)  
« MISE EN ÉVIDENCE D'EFFETS, INDUITS PAR LASER ULTRABREF, DE STRUCTURES DE SURFACE PÉRIODIQUES, À L'AIDE D'UNE APPROCHE EBSD À HAUTE RÉOLUTION »  
Partenaires du projet : LaHC (Coordinateur), LCG - Ecole des Mines de Saint Etienne
- **Projet « NANODIELEC »** - **Co-Responsable scientifique**  
[2014-2017] Bourse de Thèse (36 mois) + 10 k€ - ANR LABEX MANUTECH-SISE (Axe 1)  
« ÉTUDE NUMÉRIQUE DE LA NANOTRANSFORMATION DES CIBLES SEMI-CONDUCTRICES ET DIÉLECTRIQUES PAR IRRADIATION LASER ULTRA-BRÈVE »  
Partenaire du projet : LaHC (Coordinateur)
- **GDR « Modélisation Matériaux »** Membre associé [2012–2014]

---

### Implication dans des programmes internationaux :

---

- **Projet ANR BLANC INTERNATIONAL « DYLISS »** - **Coordinateur**  
[2013–2015] - 220 k€ **Implication : 40%**  
« DYNAMIQUE DES STRUCTURES PÉRIODIQUES DE SURFACE INDUITES PAR LASER »  
Partenaires du projet : Laboratoire Hubert Curien (Coordinateur), National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics de Bucarest en Roumanie
- **Projet Européen « BUONAPART-E »**  
[2012–2016] - 248 k€ **Implication : 20%**  
« BETTER UPSCALING AND OPTIMIZATION OF NANOPARTICLE AND NANOSTRUCTURE PRODUCTION BY MEANS OF ELECTRICAL DISCHARGES »  
Partenaires : 21 Laboratoires & Entreprises en Europe

- **Bourse d'Actions Internationales de la Recherche UJM - Porteur**  
[2011] - 2 k€ « COUPLAGE PLASMONIQUE & FORMATION DE RIPPLES LORS D'IRRADIATION LASER ULTRABRÈVE »  
Partenaire : Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Berlin, Allemagne
- **Projet « Nanostructuration » Procope**  
Programme Hubert Curien Procope [2010–2011]  
« NANOSTRUCTURATION DE SURFACE PAR ABLATION LASER FEMTOSECONDE »  
Partenaire : Brandenburg Technical University (BTU) à Cottbus en Allemagne
- **Projet « METHLAS » Brancusi**  
Programme Hubert Curien Brancusi [2010–2012]  
« NANOSCALE LASER PROCESSING OF MATERIALS BY DESIGNED ULTRASHORT LASER PULSES »  
Partenaire : National Institute for Laser, Plasma, and Radiation Physics, Bucarest
- **Projet bilatéral CNRS France/Russie**  
Projets Internationaux de Coopération Scientifique (PICS) [2010–2013]  
« SIMULATION DE LA TRANSITION DE PHASE ET DE LA NANOSTRUCTURATION PAR LASER »  
Partenaire : Institute for High-Energy Densities (Moscou, Russian Academy of Sciences)

# IMPLICATION COLLECTIVE & RESPONSABILITÉS ADMINISTRATIVES

---

## Responsabilités en enseignement au sein de Telecom Saint-Etienne (TSE) :

---

- **Responsabilité du CITISE** (ex CiTSE - Cycle Initial de Telecom St Etienne) [2008–2013]  
Ouverte en 09/2008, j'ai assuré la mise en place de ce cycle préparatoire pour TSE.  
*Effectifs : 80 étudiants environ en 2009/2010 ; 2010/2011 ; 2011/2012 & 2012/2013*
- Nommé au **Comité de pilotage** du Cycle Initial en Technologies de l'Information de Saint-Etienne (CITISE) rassemblant TSE, Telecom Paris Tech et Sud-Paris, Telecom Bretagne et l'IOGS [2010–2013]
- Nommé au **Comité de Direction élargie** de Telecom Saint-Etienne [2009–2012]
- Nommé au **Comité de Direction** de Telecom Saint-Etienne [2012–2013]
- Nommé au **Directoire scientifique** de Telecom Saint-Etienne [2013–2014]
- Responsable du bloc d'enseignement « Laser et applications » [2012–2014]
- Recrutement des étudiants aux concours d'entrée à Telecom Saint-Etienne [2008–2014]

---

## Implication et responsabilités de recherche au laboratoire Hubert Curien :

---

- **Animation** de l'axe transverse « Ripples » [2009–2014]  
(2 PR, 1 MCF, 1CR, 1 IR, 1 IE, 2 doctorants, 3 post-doctorants)
- Nommé au **Conseil de laboratoire** (15 membres) du laboratoire Hubert Curien (143 personnes) [2010–2014]
- **Animation** de l'axe « Hierarchical surfaces » du **Laboratoire d'Excellence Manutech-SISE** [4 axes - 305 personnes regroupant 4 partenaires du PRES de Lyon et 3 industriels] [2011–2014]
- Nommé au **Comité Scientifique** du LABEX MANUTECH SISE (11 membres) [2011–2014]
- **Coordinateur** du projet ANR BLANC INTERNATIONAL DYLLIPSS (220 keuros) [2012–2014]  
Responsable du programme ANR entre le Laboratoire Hubert Curien et le National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics de Bucarest (Roumanie)

---

## Implication et responsabilités pour l'université Jean Monnet :

---

- Membre de **Comités de sélection MCF 63<sup>ème</sup> section** [2011–2013]

---

## Expertise de travaux nationaux et internationaux

---

- **Relecteur pour de nombreuses revues internationales :**
  - ◇ **American Institute of Physics** : Applied Physics Letters & Journal of Applied Physics
  - ◇ **Institute Of Physics** : Journal of Physics D : Applied Physics
  - ◇ **Elsevier** : Applied Surface Science & International Journal of Thermal Sciences
  - ◇ **Springer** : Applied Physics A
  - ◇ **Japan Laser Processing** : Journal of Laser Micro/NanoEngineering
  - ◇ **Optical Society of America** : Optics Express, Journal of the Optical Society of America B & Optical Materials Express
- **Expert international pour des appels à projets nationaux étrangers :**
  - ◇ Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (SNF : Swiss National Science Foundation) [2013] & [2014]
- **Chairman de conférences internationales :**
  - ◇ Progress in Electromagnetics Research Symposium [2012]
  - ◇ Laser Precision Microfabrication [2012]

---

## Activités de valorisation, vulgarisation et de transfert

---

- **Vulgarisation scientifique :**
  - ◇ **Bulletins électroniques (BE)** n°22 - Actualité technologique internationale (BE Roumanie)  
«*Dynamique des Structures Périodiques de Surface Induites par Laser*». M. Zamfirescu, J.P. Colombier, B. de Boisdeffre & F. Flori  
[http ://www.bulletins-electroniques.com/actualites/72483.htm](http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/72483.htm)
- **Organisation de manifestations scientifiques :**
  - ◇ Journée scientifique dédiée à la topographie multi-échelle des surfaces - LABEX MANUTECH SISE [2013]
- **Valorisation et transfert technologique des résultats :**
  - ◇ Membre de l'**équipe commune de recherche** entre les entreprises HEF et Impulsion, le LTDS (Lyon) et le LaHC [2009–2011]
  - ◇ Contrat **Sagem** 45 k€ sur l'application de l'interaction laser-matière à destination de capteurs sensoriels (+Thèse CIFRE) [2010–2013]
  - ◇ Contrat **Nuclétudes** 10 k€ sur l'interaction laser-matière en régime court et ultracourt [2013–2014]



# PUBLICATIONS

## & PRODUCTION SCIENTIFIQUE

---

### Articles de rang A dans des revues internationales à comité de lecture (27) :

---

- [1] X. Sedao, C. Maurice, F. Garrelie, J.P. Colombier, S. Reynaud, R. Quey, & F. Pigeon, «*Influence of crystal orientation on the formation of femtosecond laser-induced periodic surface structures and lattice dislocations*», **Applied Physics Letters** 104, 171605 (2014).
- [2] P.K. Velpula, M.K. Bhuyan, C. Maucclair, J.P. Colombier, & R. Stoian, «*Role of free carriers excited by ultrafast Bessel beams for sub-micron structuring applications*», **Optical Engineering** 53 (7), 076108 (2014).
- [3] E. Bévillon, J.P. Colombier, V. Recoules, & R. Stoian, «*Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium : A first-principles study*», **Physical Review B** 89, 115117 (2014).
- [4] M.K. Bhuyan, P.K. Velpula, J.P. Colombier, T. Olivier, N. Faure, & R. Stoian, «*Single-shot high aspect ratio bulk nanostructuring of fused silica using chirp-controlled ultrafast laser Bessel beams*», **Applied Physics Letters** 104 (2), 021107 (2014).
- [5] R. Stoian, J.P. Colombier, C. Maucclair, G. Cheng, M.K. Bhuyan, & P.K. Velpula, «*Spatial and temporal laser pulse design for material processing on ultrafast scales*», **Applied Physics A** 114 (1), 119-127 (2014).
- [6] X. Sedao, C. Maurice, F. Garrelie, J.P. Colombier, S. Reynaud, R. Quey, G. Blanc, & F. Pigeon «*Electron backscatter diffraction characterization of laser-induced periodic surface structures on nickel surface*», **Applied Surface Science** 302, 114-117 (2014).
- [7] F. Goutaland, J.P. Colombier, M.C. Sow, N. Ollier, & F. Vocanson, «*Laser-induced periodic alignment of Ag nanoparticles in soda-lime glass*», **Optics Express** 21 (26), 31789 (2013).
- [8] R. Stoian, K. Mishchik, G. Cheng, C. Maucclair, C. D'Amico, J.P. Colombier & M. Zamfirescu, «*Investigation and control of ultrafast laser-induced isotropic and anisotropic nanoscale-modulated index patterns in bulk fused silica*», **Optical Materials Express** 3 (10), 1755 (2013).
- [9] J.P. Colombier, E. Audouard, & R. Stoian, «*Laser pulses designed in time by adaptive hydrodynamic modeling for optimizing ultrafast laser-metal interactions*», **Applied Physics A** 110 (3), 723-729 (2013).

- [10] J.P. Colombier, F. Garrelie, P. Brunet, A. Bruyère, F. Pigeon, R. Stoian & O. Parriaux, «*Plasmonic and Hydrodynamic Effects in Ultrafast Laser-Induced Periodic Surface Structures on Metals*», **Journal of Laser Micro/NanoEngineering** 7 (3) 362-368 (2012).
- [11] Y. Di Maio, J.P. Colombier, P. Cazottes, & E. Audouard, «*Ultrafast laser ablation characteristics of PZT ceramic : Analysis methods and comparison with metals*», **Optics and Laser Engineering** 50 (11), 1582-1591 (2012).
- [12] J.P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, & R. Stoian, «*Guiding heat in laser ablation of metals on ultrafast timescales : an adaptive modeling approach on aluminum*», **New Journal of Physics** 14, 013039 (2012).
- [13] C. Mauchair, M. Zamfirescu, J.P. Colombier, G. Cheng, K. Mishchik, E. Audouard, & R. Stoian, «*Control of ultrafast laser-induced bulk nanogratings in fused silica via pulse time envelopes*», **Optics Express** 20 (12), 12997-13005 (2012).
- [14] J.P. Colombier, F. Garrelie, N. Faure, S. Reynaud, M. Bounhalli, E. Audouard, R. Stoian, & F. Pigeon, «*Effects of electron-phonon coupling and electron diffusion on ripples growth on ultrafast-laser-irradiated metals*», † **Journal of Applied Physics** 111, 024902 (2012).
- [15] F. Bourquard, J.P. Colombier, M. Guillermin, A.-S. Loir, C. Donnet, R. Stoian, & F. Garrelie, «*Temporal pulse shaping effects on aluminium and boron ablation plumes generated by ultrashort pulsed laser ablation and analyzed by time- and space-resolved optical spectroscopy*», **Applied Surface Science** 258 (23), p.9374-9378 (2012).
- [16] F. Garrelie, J.P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud and O. Parriaux «*Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples*», **Optics Express** 19, 19150 (2011).
- [17] M. Guillermin, J.P. Colombier, S. Valette, E. Audouard, F. Garrelie & R. Stoian. «*Optical emission and nanoparticle generation in Al plasmas using ultrashort laser pulses temporally optimized by real-time spectroscopic feedback*», **Physical Review B** 82, 035430 (2010).
- [18] M. Guillermin, A. Klini, J.P. Colombier, F. Garrelie, D. Gray, C. Liebig, E. Audouard, C. Fotakis & R. Stoian, «*Tuning spectral properties of ultrafast laser ablation plasmas from brass using adaptive temporal pulse shaping*», **Optics express** 18, 11159-11172 (2010).
- [19] C. Stehlé, M. González, M. Kozlova, B. Rus, T. Mocek, O. Acef, J.P. Colombier, T. Lanz, N. Champion, K. Jakubczak, J. Polana, P. Barroso, D. Bauduin, E. Audit, J. Dostal & M. Stupka, «*Experimental study of radiative shocks at PALS facility*», **Laser and Particle Beams** 28, 253-261 (2010).
- [20] B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J.P. Colombier, M. Jourlin & E. Audouard, «*Controlled nano-structures formation by ultrafast laser pulses for color marking*», **Optics Express** 18 (3), 2913 (2010).

- [21] J.P. Colombier, R. Stoian, E. Audouard, P. Combis, A. Rosenfeld, & I.V. Hertel, «*Controlling energy coupling and particle ejection in metallic surfaces irradiated by ultrashort laser pulses absorption*», **Applied Surface Science** 255 (24), 9597 (2009).
- [22] C. Stehlé, A. Ciardi, J.P. Colombier, M. Gonzalez, T. Lanz, A. Marocchino, M. Kozlova, & B. Rus, «*Scaling from astrophysics to the laboratory and vice versa : the power of simulations*», **Laser and Particle Beams** 27, 709 (2009).
- [23] J.P. Cuq-Lelandais, M. Boustie, L. Berthe, T. de Rességuier, P. Combis, J.P. Colombier, M. Nivard, & A. Claverie, «*Spallation generated by femtosecond laser driven shocks in thin metallic targets*», **Journal of Physics D : Applied Physics** 42, 065402 (2009).
- [24] J.P. Colombier, P. Combis, E. Audouard & R. Stoian, «*Transient optical response of ultrafast nonequilibrium excited metals : Effects of an electron-electron contribution to collisional absorption*», **Physical Review E** 77, 036409 (2008).
- [25] J.P. Colombier, P. Combis, E. Audouard & R. Stoian, «*High shock release in ultrafast laser irradiated metals : Scenario for material ejection*», **Physical Review B** 75, 104105 (2007).
- [26] J.P. Colombier, P. Combis, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, E. Audouard & R. Stoian, «*Optimizing energy coupling at ultrafast laser irradiated metal surfaces by tailoring intensity envelope*», **Physical Review B** 74, 224106 (2006).
- [27] J.P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic & E. Audouard, «*Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation*», **Physical Review B** 71, 165405 (2005).

† Article sélectionné dans les «*highlights of a selection of top articles 2012*» par *Journal of Applied Physics*

---

### Articles de conférence (invitée) à comité de lecture (2) :

---

- [28] J.P. Colombier, M. Guillermin, F. Garrelie, E. Audouard & R. Stoian, «*Simulations of controlled spectral emission of Al plasmas generated by temporally tailored laser Irradiation*», International Symposium on high power laser ablation 2010, **AIP Conference Proceedings** 1278, 312-323 (2010).
- [29] T. E. Itina, N. Shcheblanov, J.P. Colombier, R. Stoian, E. Audouard, T. JY. Derrien, J. Hermann, M. E. Povarnitsyn & K. V. Khishchenko, «*Laser Applications for Nanotechnology : Insights From Numerical Modeling*», International Symposium on high power laser ablation 2010, **AIP Conference Proceedings** 1278, 38-50 (2010).

---

**Articles de conférence sans comité de lecture (10) :**

---

- [30] P.K. Velpula, M. Bhuyan, C. Maucclair, J.P. Colombier, & R. Stoian, «*Ultrafast imaging of free carriers : a controlled dynamics with chirped non-diffractive Bessel beams*», ‡ **SPIE Proceedings** Series 8967 (2014).
- [31] P.K. Velpula, M.K. Bhuyan, C. Maucclair, J.P. Colombier, & R. Stoian «*Ultrafast imaging of free carriers : controlled excitation with chirped ultrafast laser Bessel beams*», **SPIE LASE**, 896711-896711-8 (2014).
- [32] J.P. Colombier, P. Brunet, E. Bévilion, F. Garrelie, R. Stoian, C. Albu, S. Simion, M. Zamfirescu, & F. Pigeon, «*Génération de rides sub-microniques à la surface d'un métal irradié par des impulsions lasers femtosecondes : Effets plasmoniques et hydrodynamiques*», 21<sup>ème</sup> **Congrès Français de Mécanique** (2013).
- [33] J.P. Colombier, F. Garrelie, P. Brunet, A. Bruyère, F. Pigeon, R. Stoian, & O. Parriaux, «*Plasmonic and hydrodynamic effects in ultrafast laser-induced periodic surface structures on metals*», **Proceedings of LPM** #12-09 (2012).
- [34] F. Goutaland & J.P. Colombier, «*Ripples Induced By Continuous Ultraviolet Laser Exposure In Soda-lime Glass*», **IEEE CLEO Proceedings CM4K** (2012).
- [35] J.P. Colombier, F. Garrelie, P. Brunet, O. Parriaux, R. Stoian, & F. Pigeon, «*Advances in understanding how femtosecond laser ripples formation in metal works*» in **LASERAP proceedings** (2012).
- [36] Y. Di Maio, E. Audouard, J.P. Colombier, & P. Cazottes, «*Femtosecond laser optimization of piezoceramic cutting*», ISOT 2011, **Proceedings** of International Symposium on Optomechatronic Technologies (2011).
- [37] C. Stehlé, A. Ciardi, J.P. Colombier, A. Marocchino, S. Suzuki-Vidal, S. Lebedev, M. Busquet & E. Audit, «*Star-disk systems : What can we learn from laboratory experiments of accretion shocks and jets, in Star Disk interaction in young stellar objects ?*» **IAU symposium** 243 (2007).
- [38] J.P. Colombier, P. Combis, N. Huot, H. Soder, & E. Audouard, «*Suited simulations for optimal ultrafast laser processing of metals*», **Proceedings of SPIE** 6106, 168-175 (2006).
- [39] J.P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic & E. Audouard. «*Hydrodynamic simulation of the ablation of metals by femtosecond laser pulses*», **Proceedings of SPIE** 5448, 853-858 (2004).

‡ Article récompensé par le "Best Student Paper Award within the Photonics West conference".

---

## Mémoire pour soutenance de diplômes (1) :

---

- [40] J.P. Colombier, «*Théorie et simulation de l'interaction des impulsions laser ultracourtes, à flux modéré, avec les solides métalliques*», **Thèse de doctorat** Université Jean Monnet (2005).

---

## Invitations à des conférences orales internationales (12) :

---

- [41] E. Bévillon, **J.P.Colombier**, V. Recoules, & R. Stoian, e-MRS (2014) Lille, France, «*Ab initio determination of transient electronic properties of an ultrafast laser irradiated metal surface. Consequences for LIPSS formation*».
- [42] **J.P. Colombier**, F. Garrelie, E. Bévillon, R. Stoian, & F. Pigeon, International workshop on 'laser micro and nano structuring : Fundamentals and applications, Palaiseau, France (2012), «*Plasmonic and hydrodynamic effects in ultrafast laser generation of periodic surface structures on metals*».
- [43] **JP Colombier**, F. Garrelie, F. Pigeon, R. Stoian, & P. Brunet, LPM2012 : 13<sup>th</sup> International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Washington, USA (2012) «*Experimental and theoretical insights into the formation of femtosecond laser-induced periodic surface structures on metals*».
- [44] **F. Garrelie**, J.P. Colombier, A.S. Loir, C. Donnet, R. Stoian, & F. Pigeon, 26<sup>th</sup> International conference on Surface Modification Technologies, France (2012), «*Laser Surface processing*».
- [45] **J.P. Colombier**, F. Garrelie, R. Stoian, M. Bounhalli, S. Reynaud, N. Faure, Eric Audouard, & F. Pigeon, 31<sup>th</sup> International Conference on Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS), Kuala Lumpur, Malaysia (2012), «*Formation Dynamics of Ultrafast Laser-induced Periodic-surface Structure*».
- [46] J.P. Colombier, & **R. Stoian**, 19<sup>th</sup> International Conference on Advanced Laser Technologies, Golden Sands, Bulgaria (2011). «*Designer pulse for optimal ablation : Guiding heat in ultrafast laser ablation plasma*».
- [47] **R. Stoian**, J.P. Colombier, M. Guillermin, F. Garrelie, & E. Audouard, Photonics West, United States (2011), «*Designer pulses for optimal ablation*».
- [48] **J.P. Colombier**, M. Guillermin, F. Garrelie, E. Audouard & R. Stoian, HPLA (2010) : International High-Powered Laser Ablation Conference, Santa Fe, Nouveau Mexique (US) , «*Simulations of controlled spectral emission of Al plasmas generated by temporally tailored*

*laser irradiation*».

- [49] **T. Itina**, N. Shcheblanov, J.P. Colombier, R. Stoian, E. Audouard, T. Derrien, R. Torres, J. Hermann, M.E. Povarnitsyn, & K.V. Khishchenko, HPLA (2010) : International High-Powered Laser Ablation Conference, Santa Fe, Nouveau Mexique (US) «*Laser Applications for Nanotechnology : Insights From Numerical Modeling*».
- [50] M. Bounhalli, **F. Garrelie**, J.P. Colombier, R. Stoian, S. Reynaud, N. Faure, M. Guillermin, E. Audouard, & F. Pigeon. HPLA (2010) : International High-Powered Laser Ablation Conference, Santa Fe, Nouveau Mexique (US) «*The electron-phonon coupling constant as a characteristic parameter for the formation of Ripples in ultra-short regime*».
- [51] **F. Garrelie**, M. Guillermin, A. Sikora, J.P. Colombier, A.-S. Loir, R. Stoian & C. Donnet, e-MRS (2009) : Atelier Franco-Roumain couplé aux symposia P et Q, France «*Ultrashort pulsed laser deposition of thin films with femtosecond and temporal shaped laser beam*».
- [52] **R. Stoian**, J.P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, N.M. Bulgakova, & E.E. Campbell, International field emission symposium, France (2008), «*Particle emission from solids under the action of ultrashort and temporally tailored laser pulses*».

---

### Invitations à des conférences orales nationales (5) :

---

- [53] **J.P. Colombier**, RTF : Modélisation des procédés ultrabrefs, Carry le Rouet, France (2010) «*Nonequilibrium processes and ablation scenario*».
- [54] **F. Garrelie**, A. Sikora, M. Guillermin, A.-S. Loir., C. Donnet, J.P. Colombier, R. Stoian. UVX 2010 10ème Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV, et X : Applications et développements Récents, France (2010). «*Dépôt de couches minces par ablation laser femtoseconde et nanoseconde : corrélation avec les propriétés du plasma*».
- [55] **J.P. Colombier**, IRMSP : Workshop Interaction Rayonnement-Matière : du solide au plasma, Saclay, France (2008) «*Stratégies et critères d'optimisation des effets d'une impulsion laser ultrabrève irradiant un solide métallique*».
- [56] **J.P. Colombier**, FCILA-07, Congrès franco-chinois, Lyon, France (2007) «*Thermodynamic scenario for metal ablation under ultrafast laser irradiation*».
- [57] **J.P. Colombier**, Journée de modélisation - réseau Femto CNRS, Saint Etienne, France. Modélisation des procédés laser ultra brefs en flux intermédiaire (2005), «*Adaptation du code hydrodynamique Delpor aux impulsions ultracourtes*».

---

**Invitations à des séminaires internationaux (1) :**

---

- [58] **J.P. Colombier**, BAM [Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung] à Berlin, Allemagne, novembre (2013). «*Determination of optical and thermodynamic properties of a metal surface during LIPSS formation*».

---

**Communications orales et affichées lors de congrès  
& actes de congrès avec comité de lecture (44) :**

---

- [59] J.P. Colombier, L. Neagu, H. Zhang, E. Bévillon, N. Faure, F. Celle, A. Cazier, J.-C. Pommier, F. Garrelie, R. Stoian, & F. Pigeon, 9<sup>th</sup> International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Matsue, Japan (2014), «*Ultrafast laser-induced periodic surface structure on periodic corrugated surface*».
- [60] E. Bévillon, J.P.Colombier, B. Holst, V. Recoules, & R. Stoian, 9<sup>th</sup> International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Matsue, Japan (2014), «*Thermodynamic and transport properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium*».
- [61] R. Stoian, K. Mishchik, C. Maucclair, P.K. Velpula, M. Bhuyan, J.P. Colombier, C. D'Amico, M. Zamfirescu, & G. Cheng, Conference on Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides, Barcelona, Spain (2014), «*Control of Ultrafast Laser Nanostructuring of Glasses using Temporal and Spatial Pulse Design*».
- [62] P.K. Velpula, M. Bhuyan, C. Maucclair, J.P. Colombier, & R. Stoian, Photonics West 2014, États-Unis (2014), «*Ultrafast imaging of free carriers : a controlled dynamics with chirped nondiffractive Bessel beams*».
- [63] E. Bévillon, J.P.Colombier, B. Holst, V. Recoules, & R. Stoian, COLA2013 : Conference On Laser Ablation, Ischia, Italy (2013), «*Ab Initio Calculations of Optical Properties of Metals under Femtosecond Laser Irradiation*».
- [64] F. Bourquard, J.P. Colombier, A.S. Loir, C. Donnet, & F. Garrelie, COLA2013 : Conference On Laser Ablation, Ischia, Italy (2013), «*Temporally Shaped Femtosecond Pulsed Laser Ablation Plume Diagnostic : Plasma and Nanoparticles in situ Characterization*».
- [65] X. Sedao, F. Garrelie, J.P. Colombier, S. Reynaud, F. Pigeon, G. Blanc, & C. Maurice. Conference on Laser Ablation COLA2013, Italie (2013), «*High-Resolution EBSD Study of Femtosecond Laser-Induced Phase Transformation Associated with LIPSS Formation*».



- [66] P.K. Velpula, M. Bhuyan, C. Maucclair, J.P. Colombier, & R Stoian, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Séville, Espagne (2013), «*Time-resolved dynamics of ultrafast Bessel and Gaussian beam propagation and energy deposition in transparent materials*».
- [67] R. Stoian, K. Mishchik, C. Maucclair, J.P. Colombier, M. Zamfirescu, & G. Cheng, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Séville, Espagne (2013), «*Control of ultrafast laser-induced nanopatterns in bulk silica glass*».
- [68] E. Bévillon, J.P.Colombier, B. Holst, V. Recoules, & R. Stoian, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Séville, Espagne (2013), «*First-principles calculations of metal properties under ultrashort laser irradiation*».
- [69] J.P. Colombier, P. Brunet, E. Bévillon, F. Garrelie, R. Stoian, C. Albu, S. Simion, M. Zamfirescu, & F. Pigeon, 21<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique du 26 au 30 août (2013), «*Génération de rides sub-microniques à la surface d'un métal irradié par des impulsions lasers femto-secondes : Effets plasmoniques et hydrodynamiques*».
- [70] X. Sedao, F. Garrelie, J.P. Colombier, S. Reynaud, F. Pigeon, & C. Maurice, e-MRS Spring Meeting (2013), «*Investigation of structural effects induced by LIPSS formation with a HR-EBSD approach*».
- [71] F. Bourquard, J.P. Colombier, AS Loir, C Donnet, & F Garrelie, e-MRS Spring Meeting (2013), «*In situ plasma and nanoparticles diagnostic for nanoparticles deposition by temporally shaped femtosecond pulsed laser*».
- [72] R. Stoian, K. Mishchik, G. Cheng, C. Maucclair, J.P. Colombier, & M. Zamfirescu, Progress in Ultrafast Laser Modifications of Materials, Cargese, France (2013), «*Investigation and Control of Ultrafast Laser-Induced Nanoscale Patterns in Bulk Fused Silica*».
- [73] A. Voloshko, J.P. Colombier, & T. Itina, 1<sup>st</sup> International Workshop on Metallic Nano-Objects : From Fundamentals to Applications MNO, France (2012), «*Modeling of nanoparticle formation in plasma discharge*».
- [74] J.P. Colombier, F. Garrelie, P. Brunet, O. Parriaux, R. Stoian, & F. Pigeon, LASERAP'7, France (2012), «*Advances in understanding how femtosecond laser ripples formation in metal works*».
- [75] T. J.-Y. Derrien, R. Torres, M. Sentis, J.P. Colombier, & T. Itina, International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, ICPEPA 8 Rochester EU (2012), «*Femtosecond laser-induced surface structures of silicon : thermal and optical study of formation mechanism*».
- [76] J.P. Colombier, & R. Stoian, International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, ICPEPA 8 Rochester EU (2012), «*Designer pulse for optimal ablation : Guiding*».



*heat in ultrafast laser ablation plasma».*

- [77] A. Voloshko, J.P. Colombier, N. Shcheblanov, T. Itina, & M.E. Povarnitsyn, International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, ICPEPA 8 Rochester EU (2012), «*Comparison of metallic nanoparticle formation by ultra-short laser ablation in vacuum, in liquid and by spark discharge in air*».
- [78] F. Goutaland, M.C. Sow, J.P. Colombier, N. Ollier, & F. Vocanson, Conference On Lasers and Electro-Optics (CLEO) 2012, États-Unis (2012), «*Ripples Induced By Continuous Ultraviolet Laser Exposure In Soda-lime Glass*».
- [79] R. Stoian, K. Mishchik, C. Maucclair, J.P. Colombier, M. Zamfirescu, & G. Cheng Advanced Laser Technologies ALT, Suisse (2012), «*Investigation and control of ultrafast laser-induced nanoscale patterns in bulk dielectric materials*».
- [80] A. Voloshko, J.P. Colombier, & T. Itina, Journées Plasmas Froids, France (2012), «*Modeling of spark discharge for nanoparticle formation*».
- [81] Y. Di Maio, E. Audouard, J.P. Colombier, P. Cazottes, & J. Beitia, Photonics West, United States (2011), «*An investigation of piezoelectric cutting by femtosecond laser*».
- [82] J.P. Colombier, E. Audouard, & R. Stoian, COLA2011 : Conference on laser Ablation, Mexique (2011), «*Time-designed laser pulse by adaptive hydrodynamic numerical loops for optimizing laser-matter interaction on ultrafast time scales*».
- [83] F. Garrelie, J.P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud, R. Stoian, & O. Parriaux. COLA2011 : Conference on laser Ablation, Mexique (2011), «*Ultrafast laser-induced periodic-surface structure : Formation mechanisms and evidence of surface plasmon resonance*».
- [84] Y. Di Maio, E. Audouard, J.P. Colombier, & P. Cazottes, ISOT2011 : International Symposium on Optomechatronic Technologies, Hong Kong : Hong-Kong (2011), «*Femtosecond laser optimization of piezoceramic cutting*».
- [85] F. Bourquard, J.P. Colombier, A.-S. Loir, C. Donnet, R. Stoian, & F. Garrelie, COLA2011 : Conference on laser Ablation, Mexique (2011), «*Space and time-resolved spectroscopy of aluminium, carbon and boron ablation plume generated by temporally shaped femtosecond laser*».
- [86] J.P. Colombier, F. Garrelie, F. Pigeon, R. Stoian, M. Bounhalli, S. Reynaud, N. Faure N., P. Brunet, B. Dusser, & E. Audouard, LPM2011 : The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Japon (2011), «*Ultrafast laser-induced periodic-surface structure : Formation mechanisms and applications in laser marking*».
- [87] F. Garrelie, J.P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud, & O. Parriaux, e-MRS2011 Symposium J : Laser materials processing for micro and nano

- applications, France (2011), «*Ultrafast laser-induced periodic-surface structure : Formation mechanisms and plasmonic effects*».
- [88] J. Bonse, J. Krüger, A. Rosenfeld, F. Garrelie, J.P. Colombier, R. Stoian, & F. Pigeon, French-German colloquium «*50 Years In The Light Of The Laser*», Allemagne (2010), «*Nanostructuring of solid surfaces based on laser-induced periodic surface structures (LIPSS) : recent experimental and theoretical approaches*».
- [89] M. Bounhalli, F. Garrelie, J.P. Colombier, R. Stoian, S. Reynaud, N. Faure, M. Guillermin, E. Audouard, & F. Pigeon, e-MRS 2010, France (2010), «*The electron-phonon coupling constant as a characteristic parameter for the formation of ripples in ultra-short regime*».
- [90] M. Guillermin, J.P. Colombier, F. Garrelie, E. Audouard, R. Stoian, A. Klini, D. Gray, & C. Fotakis. XIème Congrès de la Division Plasmas de la Société Française de Physique, France (2010), «*Mise en forme temporelle d'impulsions laser femtosecondes pour l'étude des processus d'ablation et l'optimisation des procédés*».
- [91] M. Guillermin, JP Colombier, F. Garrelie, R. Stoian, & E. Audouard, COLA 2009 : 10th International Conference On Laser Ablation, Singapour (2009), «*Control of emission lines in ultrashort laser-induced aluminum plasmas using temporal pulse engineering*».
- [92] M. Guillermin, J.P. Colombier, F. Garrelie, R. Stoian, S. Valette, C. Liebig, A.-S. Loir, & E. Audouard, e-MRS 2009, France (2009), «*Adaptive control of femtosecond laser induced ablation ;consequences on plasma emission and thin film deposition*».
- [93] J.P. Colombier ICPEPA-08 : International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Sapporo, Japon (2008), «*Controlling energy coupling and particle ejection from aluminum surfaces irradiated with ultrashort laser pulses*».
- [94] M. Guillermin, B. Dusser, J.P. Colombier, A.-S. Loir, F. Garrelie, R. Stoian, E. Audouard, A. Tishchenko, O. Parriaux, & F. Pigeon, LPM 2008 : Laser Precision Microfabrication, Canada (2008), «*Ripples formation under femtosecond laser irradiation : mono and multi pulses studies and interpretation*».
- [95] J.P. Colombier, JETSET summer school : From models to observations and experiments, Azores, Portugal (2007), «*Radiative shock structure in the context of laser-produced plasma experiments*».
- [96] M. Busquet, J.P. Colombier, & C Stehlé, American Physical Society Meeting Denver, Colorado, EU (2007), «*1 D analysis of Radiative Shock damping by lateral radiative losses*».
- [97] J.P. Colombier. JETSET Workshop, Numerical MHD and Instabilities, Sauze d'Oulx, Italie (2007), «*Radiative shock structure in the context of laser-produced plasma experiments*».
- [98] C. Stehlé, A. Ciardi, J.P. Colombier, A. Marocchino, S. Suzuki-Vidal, S. Lebedev, M. Busquet & E. Audit, Grenoble 21-25 may, IAU symposium 243 (2007), «*Star-disk systems : What can*

*we learn from laboratory experiments of accretion shocks and jets, in Star Disk interaction in young stellar objects ?».*

- [99] J.P. Colombier, D. Bruneel, C. Donnet, N. Huot, R. Stoian, & E. Audouard, 8th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Austria (2006), «*Ultrafast laser processing of metals : new tools and new results*».
- [100] J.P. Colombier, E. Audouard, P. Combis, F. Bonneau & R. Le Harzic, High-Power Laser Ablation, Taos - Nouveau Mexique E.U. (2004), «*Hydrodynamic simulation of the ablation of metals by femtosecond laser pulses*».
- [101] J.P. Colombier, E. Audouard, P. Combis, F. Bonneau & R. Le Harzic, FEMTO 2004, Ile de Porquerolles, France (2004), «*Modélisation de l'interaction des impulsions laser ultracourtes avec la matière, à intensité modérée*».
- [102] J.P. Colombier, P. Combis, & E. Audouard. International School of Quantum Electronics, Erice-Sicile (Italie) 37th Course : Atoms and Plasmas in Super-Intense Laser Fields (2003), «*Ablation of metals by femtosecond laser pulses : An hydrodynamic approach*».
- [103] E. Audouard, R. Le Harzic, N. Huot, N. Sanner, P. Laporte, S. Valette, R. Fortunier, J.P. Colombier, P. Combis, LASERAP, Sarlat (2003), «*Effets thermiques liés au micro usinage femtoseconde : mesure de la zone thermiquement affectée et compréhension des mécanismes fondamentaux*».

Détails sur HAL-UJM ou sur <http://scholar.google.fr/citations?user=NY74NwoAAAAJ>

Deuxième partie

Mémoire de recherche



---

## Préambule

Suite à un Magistère de Sciences de la Matière (ENS Lyon) et un DEA de particules élémentaires (UCBL), mes travaux de recherche se sont orientés sur l'interaction laser-matière, sujet alliant un aspect fondamental naturel à une forte dimension applicative. Le côté fondamental découle de la conversion remarquable d'un grain de lumière en énergie intrinsèque à la matière et les applications s'étendent de la fusion inertielle à la nanostructuration à des fins tribologiques ou pour une fonctionnalisation optique de matériau. Après douze ans de travaux, ma curiosité et mon attrait initial du domaine se sont accentués, enrichis par les perspectives associées au transfert technologique et aux potentialités industrielles de l'étude.

Depuis mon recrutement en tant que maître de conférences à l'université Jean Monnet au sein de la thématique Interaction rayonnement-matière, mon activité en tant que chercheur s'articule autour de la modélisation et de l'optimisation de l'interaction laser-matériau, et ce pour différents régimes d'excitation, états de matière, et types de matériaux. Ce travail a su trouver un écho au sein de plusieurs projets structurants de la thématique : tout d'abord le projet ULTRA (Ultrafast Laser Processing : Theory, Applications & Transfer, animé par R. Stoian) dans lequel je suis originellement et principalement impliqué à 80%, le projet PLD (Pulsed Laser Deposition, animé par F. Garrelie) et le projet LaserMode (animé par T. Itina) dédié à la modélisation de l'interaction laser (20% de mon implication). J'ai par ailleurs assuré la concrétisation de la transversalité du thème « structuration périodique de surface » entre les deux premiers projets.

La synthèse de mes travaux de recherche est présentée dans la suite de manière à refléter la nature multi-échelle et multi-applicative du travail réalisé, se détachant ainsi du sens chronologique de sa réalisation. En guise d'introduction, je présenterai le contexte de l'étude puis la seconde partie sera dévolue aux aspects fondamentaux de l'interaction laser ultracourt-solide, mettant en lumière les remarquables degrés d'excitation atteignables et les états de matière exotiques associés. L'excitation d'ondes de surface et les structures périodiques en résultant, est un des thèmes majeurs de mon travail actuel et constitue logiquement la troisième partie de ce document de synthèse. La quatrième partie est consacrée à l'étude des produits d'ablation, avec pour fil conducteur la mise en forme temporelle des impulsions afin d'optimiser l'excitation des espèces en phase plasma. Une cinquième partie se focalise sur l'interaction en volume d'un matériau, en particulier pour le cas de diélectriques transitoirement métallisés. La dernière partie dresse une synthèse des travaux et détaille les actions émergentes pour augmenter la synergie entre le rayonnement et la réponse souhaitée du matériau irradié.

---

# Chapitre 1

## Introduction

Le temps est un grand maître, il règle  
bien des choses.

---

*Sertorius*

PIERRE CORNEILLE

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Quelques applications des impulsions ultracourtes . . . . .</b>	<b>32</b>
1.1.1	Particularités et potentialités . . . . .	32
1.1.2	Un environnement local favorable . . . . .	32
<b>1.2</b>	<b>Confinement de l'énergie &amp; réponse du matériau . . . . .</b>	<b>34</b>
<b>1.3</b>	<b>Description de l'état transitoire du matériau . . . . .</b>	<b>38</b>

---

*Ce chapitre d'introduction se propose de présenter le contexte scientifique dans lequel j'ai eu l'occasion d'évoluer au sein du laboratoire Hubert Curien. Il est porté par les objectifs de développement d'un ensemble d'applications liées à la structuration de surface de matériaux, et pour la plupart utilisant les impulsions laser ultracourtes comme source pour cette transformation. Pour cette raison, ce chapitre exposera brièvement les principales caractéristiques de ce type d'impulsions laser en suggérant quelques ordres de grandeurs et présentera plusieurs applications ainsi que les concepts principaux utilisés pour décrire l'excitation d'un solide métallique, diélectrique ou d'un plasma. Il se veut plutôt pédagogique et n'est en aucun cas exhaustif.*



## 1.1 Quelques applications des impulsions ultracourtes

### 1.1.1 Particularités et potentialités

L'irradiation de matériaux par impulsions laser ultracourtes permet aujourd'hui de façonner des structures sur différents supports, et ce pour des formes complexes. La surface propose alors une topographie prometteuse pour fonctionnaliser des systèmes optiques, mécaniques ou électroniques. La figure 1.1 illustre quelques unes de ces fonctionnalisations, pour la plupart réalisées au sein du laboratoire Hubert Curien (LabHC). Ces structures peuvent atteindre des dimensions caractéristiques de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, ce qui permet d'envisager des traitements du signal optique entièrement nouveaux pour des longueurs d'onde allant du visible au proche infrarouge. Aussi, il est possible de piéger la lumière à la surface (Fig.1.1a-d) ou dans le volume d'un support (Fig.1.1e-i) grâce aux techniques de micro-structuration, et de faire interagir les photons de manière contrôlée avec le matériau, afin d'obtenir des conditions physiques originales. Des propriétés morphologiques singulières ont également été observées à l'échelle nanométrique des solides irradiés, résultant d'une excitation photonique complexe suivie d'une dynamique de croissance induisant des formes d'équilibres variées [1, 2]. Cette structuration sub-micronique présente un fort potentiel applicatif puisqu'il est possible de façonner des structures de géométries diverses (cavités, découpe, marquage, rides en surface...), offrant ainsi une topologie complexe de la surface et suscitant de nombreuses applications (tribologie, mouillabilité, lutte contre la contre-façon...). Le contrôle des procédés de structuration nécessite de maîtriser les excitations mises en jeu, notamment les phénomènes impliquant des résonances optiques telles que les plasmons en surface du matériau. D'un point de vue physique, l'originalité et la potentialité des applications liées aux technologies femtosecondes résultent par ailleurs du pilotage possible de la réaction du matériau le long de voies d'excitation et de relaxation (électroniques, atomiques, thermiques, mécaniques, structurales, ...), avec pour conséquences un contrôle précis des mécanismes de structuration [3]. L'obtention de micro-et de nano-structures est intimement liée au confinement de l'énergie, au caractère thermique limité de l'interaction et à une transformation préférentielle du matériau pour des états de plasmas énergétiques. Ces caractéristiques influencent non seulement les possibilités de structuration directe mais également les applications liées à la nanochirurgie, la génération de nanoparticules (Fig. 1.1j,k) ou à des fins spectroscopiques (Fig. 1.1l).

### 1.1.2 Un environnement local favorable

Lors de mon arrivée au LabHC en 2007, la plupart des applications liées aux impulsions laser ultracourtes étaient développées au sein de la « plateforme femtoseconde ». Une équipe commune de recherche a ensuite été créée en 2008, incluant les entreprises HEF, Impulsion, le LTDS de Lyon et le LabHC. Elle était dédiée au transfert technologique et visait à développer des procédés laser pour des applications spécifiques aux impulsions laser ultracourtes. Depuis 2011, l'université de Lyon-St-Etienne bénéficie de deux projets « Investissement d'avenir » portés par le laboratoire Hubert Curien : le projet d'EQUIpement d'EXcellence MANUTECH-USD (Ultrafast Surface Design) et le projet LABoratoire d'EXcellence MANUTECH-SISE (Science et Ingénierie des Surfaces

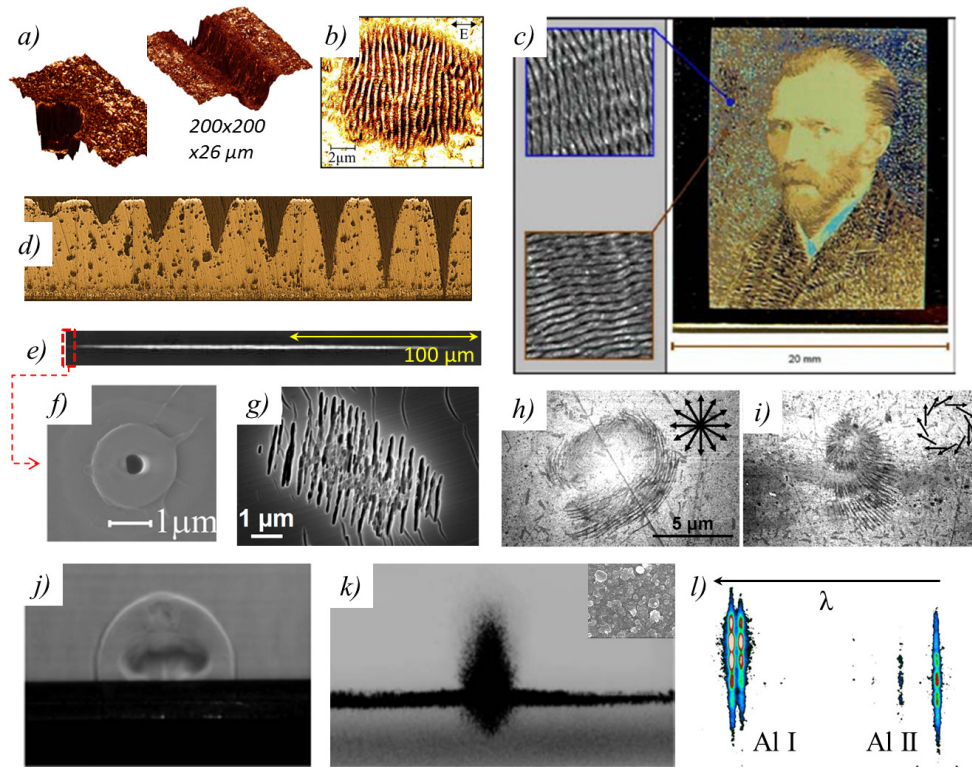


FIGURE 1.1 – Quelques exemples d’applications laser ultrabref-matière. a) Microscopie confocale d’une cavité et d’une rainure après irradiation de PZT [4]. b) Ripples obtenus en surface de tungstène après 80 impulsions de 50 fs [5]. c) Marquage coloré visualisé via ses effets diffractifs par une nanostructuration contrôlée en surface d’acier inoxydable [6]. d) Ensemble de rainures pour l’optimisation de découpe de PZT [4]. e) Profil longitudinal d’un nanocanal dans un échantillon de  $SiO_2$  irradié par un faisceau de type Bessel [7]. f) Image MEB de la face de sortie d’un nanocanal. g) Nano-réseaux en volume de  $SiO_2$ , induits par une polarisation respectivement linéaire, h) radiale et i) azimuthale du champ électrique laser [8]. j) Images d’ombroscopie et k) de diffusion du plasma généré 1  $\mu s$  après l’irradiation d’une cible de YSZ par une impulsion de 150 fs [9]. l) Cartographie d’une émission plasma en fonction de la distance à la cible 300 ns après ablation [10].

et Interfaces<sup>1</sup>. Ce LABEX regroupe 4 laboratoires académiques appartenant au PRES de Lyon (appartenant à 6 tutelles différentes : CNRS, Université Jean Monnet, St-Etienne, Ecole Centrale de Lyon, Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne, Ecole Nationale d’Ingénieurs de St-Etienne, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ainsi que 2 entreprises régionales (IREIS et Science et Surface). Il vise à développer l’excellence et l’originalité scientifique en science et ingénierie des surfaces et des interfaces. Dans ce contexte, la fonctionnalisation de surfaces texturées par laser nécessite de maîtriser la topographie de celle-ci à l’échelle sub-micronique.

Le LabHC dispose actuellement de différents systèmes laser Ti-Sa de durées d’impulsion de 30 fs et de 150 fs à 800 nm. Après amplification, les impulsions délivrées contiennent quelques mJ qu’il est possible de focaliser en surface ou en volume des matériaux à traiter sur des surfaces de

1. <http://manutech-sise.universite-lyon.fr/>

quelques centaines de microns carrés. Avec un tel confinement, les intensités atteintes sont de l'ordre de  $10^{12}$ - $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, permettant une transformation de la matière par des voies thermodynamiques ou structurales exotiques [11]. Un des enjeux consiste à créer un outil d'irradiation dont les paramètres s'adaptent automatiquement au matériau et à la forme souhaités. Aussi, une spécificité de l'équipe ULTRA dans laquelle mon travail s'inscrit est de manipuler les propriétés laser dans le domaine spatial et temporel. D'un point de vue temporel, des séquences lumineuses pouvant aller jusqu'à une vingtaine de picosecondes peuvent ainsi être réalisées. Cette sophistication a déjà permis une forte amélioration des procédés laser en augmentant la synergie entre la lumière et la matière pour diverses applications telles que l'émission du plasma, le contrôle de la génération de nanoparticules, ou la conception de guides d'onde de grande longueur [3, 12, 7]. Sur cette échelle de temps de quelques picosecondes, différents mécanismes de relaxation se superposent tels que la recombinaison des électrons excités, la conduction thermique, le couplage électron-phonon, la mise en mouvement hydrodynamique de la surface ou de la zone chauffée en volume, la formation du plasma... Le contrôle des procédés s'opèrent donc par l'exploitation relative d'une de ces voies de relaxation. De nouvelles approches sont nécessaires pour compenser les lacunes inhérentes au contrôle du comportement du matériau dans ces situations complexes. L'approche fondamentale que je développe depuis mon arrivée au LabHC, principalement centrée autour de la simulation des phénomènes hors d'équilibre induits par les impulsions laser ultracourtes permet aux expériences menées au laboratoire de s'appuyer sur une compréhension aidant à mieux définir les étapes de dé-structuration ou de transformation du matériau irradié. La modélisation numérique permet d'analyser finement les transformations structurales, les transitions de phase et la mise en mouvement du matériau sous irradiation laser dans différents régimes et de discriminer ainsi les conditions requises pour atteindre une interaction laser-matière singulière ou optimale pour une application donnée.

## 1.2 Confinement de l'énergie & réponse du matériau

Les sources lasers femtosecondes, développées il y a une trentaine d'années déjà, permettent à la fois d'explorer le comportement des matériaux sous des conditions thermodynamiques extrêmes, difficilement réalisables par d'autres techniques, mais également de résoudre temporellement les interactions lors de réactions chimiques, la dynamique de la structure locale, des propriétés électroniques ou des transitions de phase. La résolution temporelle atteinte par ces impulsions a été exploitée très tôt pour visualiser la dynamique des propriétés du matériau irradié. Ceci est intimement lié au fait que la femtoseconde est l'échelle de temps naturelle des déplacements atomiques. En échantillonnant cette structure atomique et électronique sur une échelle de quelques femtosecondes, il devient possible de déchiffrer la réponse primaire de la matière, consécutive à un rayonnement. Si une source X ultrabrève est nécessaire pour suivre les changements structuraux pouvant être occasionnés à l'échelle du réseau cristallin, la réponse électronique est, elle, directement accessible par un second faisceau laser sonde décalé dans le temps. La signature optique ou spectroscopique obtenue en fonction du délai utilisé doit toutefois être déconvoluée de la réponse intrinsèque à cette seconde impulsion et l'interprétation des résultats nécessite une connaissance a priori des phé-

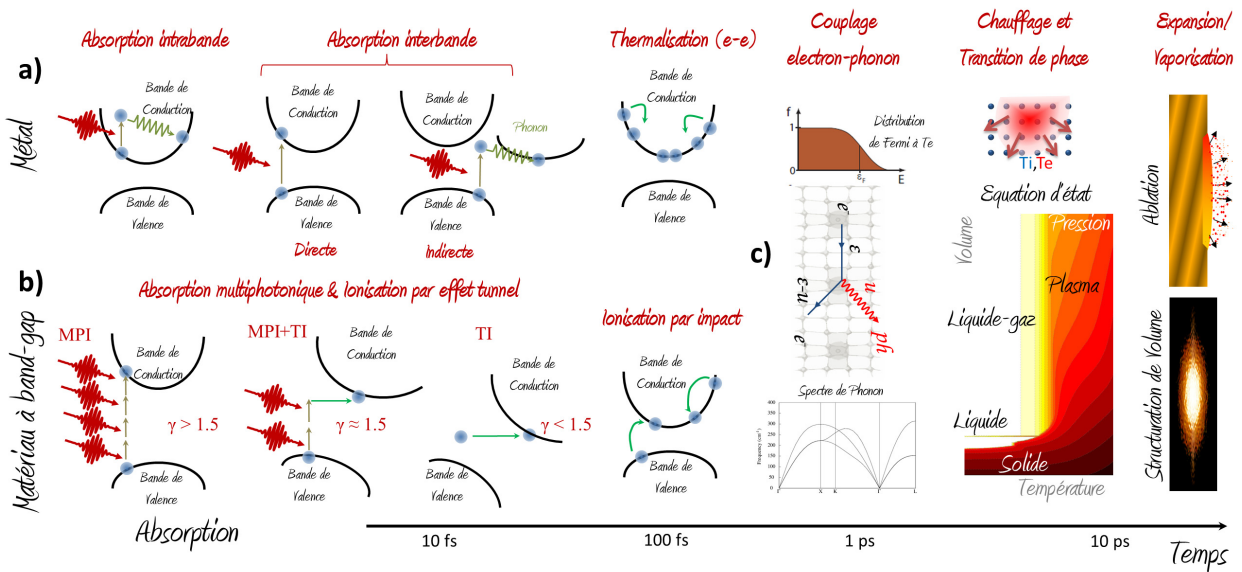


FIGURE 1.2 – Schéma chronologique des principaux processus induits au cours ou consécutivement à l'irradiation d'un métal (a), ou d'un diélectrique (b). A la suite de l'étape d'excitation laser peuplant en électrons la bande de conduction, il est possible de considérer que les deux types de matériaux subissent des étapes de relaxation relativement similaires (c), que nous étudierons en surface pour les métaux et en volume dans le cas de diélectriques.

nomènes pouvant être induits lors de l'interaction laser. Désireux d'apporter une vision complète des phénomènes occasionnés lors de la structuration par laser, et ne disposant pas en interne de source X ultrabrève, nous verrons par la suite qu'il nous a été possible de compléter la vision que nous avions des mécanismes primaires engendrés lors de l'excitation électronique et du transport de l'énergie, notamment en jouant sur la mise en forme temporelle de l'impulsion laser.

Une seconde caractéristique importante de ces sources laser ultracourtes est leur capacité à délivrer des puissances extrêmement élevées, puisqu'une impulsion d'une durée de 50 fs et d'une énergie de 1 mJ fournit une puissance de 20 GW. Une telle impulsion focalisée sur une tache focale d'environ  $100 \mu\text{m}^2$ , va produire une intensité considérable, de l'ordre de  $10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ . Cette intensité correspond à un champ électrique d'environ  $10^{11} \text{ V/m}$  qui est supérieur au champ électrique vu par l'électron dans l'atome d'hydrogène [13]. La plupart du temps, pour les applications qui nous intéressent, de telles intensités ne sont pas atteintes, et nos applications limitent les intensités utilisables à celles permettant de dépasser l'enthalpie spécifique de fusion (environ  $10^6 \text{ J kg}^{-1}$ ) ou celle de vaporisation (environ  $10^7 \text{ J kg}^{-1}$ ) [14]. L'épaisseur sur laquelle l'énergie est déposée définit alors l'intensité nécessaire. Ainsi, la fluence absorbée requise pour initier l'ablation d'un métal se situera autour de  $0.1 \text{ J cm}^{-2}$ , en considérant une impulsion typique de 100 fs et une épaisseur d'absorption de l'ordre de 20 nm.

En conséquence de cette échelle de temps brève et des intensités élevées, le confinement de l'énergie conduit à une grande probabilité pour chaque porteur de charge d'interagir avec un pho-

ton incident. La réponse optique à la longueur d'onde laser incidente est bien évidemment très dépendante du matériau, en particulier de sa structure de bandes lorsqu'il est à l'état solide. Dans un métal, contrairement aux matériaux à band-gap, les électrons de plus hautes énergies occupent des bandes partiellement pleines, et la transition d'un état occupé vers un état vide n'implique pas de seuil d'excitation. Malgré tout, l'absorption de l'énergie laser incidente atteint quelques pour cents seulement car une grande partie du rayonnement est réfléchi. Ceci résulte du fait que le champ électrique est très efficacement écranté, en raison de la forte conductivité électronique. S'il s'agit d'un électron libre, le mécanisme d'absorption est associé à un processus collisionnel et on parle de processus de type Bremsstrahlung inverse. Dans le cas des matériaux possédant des électrons libres dans leur bande de conduction, l'absorption des photons incidents est traditionnellement décomposée sous la forme d'une contribution intrabande et d'une contribution interbande. L'absorption intrabande implique un partenaire de collision lors de l'interaction et nécessite soit un phonon, soit un autre électron, dans le cas particulier des phénomènes dits « Umklapp » sur lesquels nous avons spécifiquement travaillé [15]. Un changement global du vecteur d'onde électronique est nécessaire pour ce type de transition. L'absorption interbande est souvent perçue comme un mécanisme d'absorption à un électron, puisqu'il n'implique pas nécessairement d'autre partenaire (cas qualifié de « direct »). Un électron change de bande lors de cette transition impliquant des règles de sélection optique. Il peut cependant y avoir des transitions dites « indirectes » impliquant d'autres particules comme le phonon, modifiant le vecteur d'onde lors de la transition. L'ensemble des processus a été schématisé sur la figure 1.2a) pour les métaux. Les processus liés à l'absorption d'énergie pour les matériaux à band-gap, notamment les diélectriques, sont représentés sur la figure 1.2b), sur la même échelle de temps, dans les premiers instants de l'interaction. Pour ces matériaux, l'énergie du photon incident  $h\nu$  est typiquement inférieure à l'énergie séparant la bande de valence de celle de conduction ( $E_G$ ) mais l'absorption simultanée de plusieurs photons par un seul électron est possible. C'est le processus d'ionisation multiphotonique (MPI), nécessitant jusqu'à 6 photons ( $E_G \simeq 9$  eV) pour la silice irradiée à 800 nm, que nous avons considéré au chapitre 5 de ce document. Quand le champ électrique incident devient du même ordre de grandeur que le champ électron-noyau perçu par l'électron, le potentiel de Coulomb se trouve modifié, perturbant la structure de bande du matériau. Une ionisation par effet tunnel (TI) est alors possible, permettant à l'électron de passer directement de la bande de valence à la bande de conduction. Pour rendre compte de la prépondérance de l'un ou l'autre de ces deux processus, Keldysh a défini le paramètre adiabatique  $\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{mc n \epsilon_0 E_G}{I}}$  où  $m$  est la masse réduite de l'électron,  $e$  sa charge et  $\omega$  la pulsation laser. Comme nous l'avons représenté sur la figure 1.2b), la transition entre les deux régimes se produit autour de  $\gamma \simeq 1.5$ , correspondant à une intensité laser d'environ  $I \simeq 5.10^{13}$  W cm<sup>-2</sup> dans la silice fondue. Enfin, notons que pour les diélectriques, l'injection d'électrons dans la bande de conduction est rapidement dominée par le mécanisme d'avalanche électronique, l'injection multiphotonique à partir de la bande de valence ne fournissant qu'une faible fraction initiale des électrons de conduction [16].

Pour tous types de matériaux, il existe donc un état transitoire pour lequel un ensemble d'électrons individuellement excités par les photons incidents, peuplent la bande de conduction du système. Une question légitime émerge de cet état insolite : à partir de quand peut-on considérer

que ces électrons se comportent comme un système thermalisé, auquel il est possible d'adjoindre des propriétés à l'équilibre ? Deux méthodes expérimentales ont essentiellement été utilisées pour répondre à cette question il y a déjà une vingtaine d'années : la réflexion transitoire et la spectrométrie de photoémission pompe-sonde [17, 18]. Cette seconde méthode a permis d'observer l'évolution de la fonction de distribution électronique du métal excité par l'impulsion « pompe » avec des résolutions temporelles sub-picosecondes, montrant une thermalisation relativement tardive, proche de 1 ps. D'un point de vue théorique, le formalisme de Boltzmann ou des méthodes de type Monte Carlo sont nécessaires pour répondre à cette question [19]. Récemment, B. Mueller et B. Rethfeld ont montré que, dans le cas d'un métal excité, l'entropie transitoire du système électronique se stabilisait plus ou moins rapidement, en fonction du matériau, de la densité d'état, mais surtout du degré d'excitation [20]. Ainsi, pour le nickel, l'aluminium ou l'or, 10 fs suffisent pour thermaliser un système d'électrons portés à  $10^4\text{K}$ , alors qu'une picoseconde est nécessaire à  $10^3\text{K}$ . Pour la plupart des applications qui nous intéressent, nous atteignons largement un régime où  $T_e > 10^4\text{K}$  et nous supposons notre système électronique thermalisé.

Poursuivant la chronologie des événements consécutifs à l'irradiation laser, et considérant qu'à un certain stade, tous les matériaux possèdent des électrons libres dans la bande de conduction, nous ne distinguons plus les matériaux à band-gap des métaux (figure 1.2c). Le modèle le plus couramment appliqué pour décrire l'évolution de l'énergie au sein du système irradié considère les électrons d'une part et le réseau d'autre part comme deux systèmes thermodynamiques à l'équilibre interne. Il est connu sous le nom de « modèle à deux températures », décrivant la relaxation des deux systèmes après une forte hausse de la température électronique ( $T_e$ ) par rapport à celle du réseau cristallin ( $T_i$ ) [21]. Il est composé d'un système d'équations de diffusion de la chaleur, couplés par un terme de transfert d'énergie décrits par la différence en température des deux réservoirs multipliée par la force de couplage électron-phonon  $\gamma_{e-ph}$  (ou électron-ion en phase plasma) :

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} C_e T_e = -\nabla(K_e \nabla T_e) - \gamma_{e-ph}(T_e - T_i) + S(\vec{r}, t) \\ \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} C_i T_i = -\nabla(K_i \nabla T_i) + \gamma_{e-ph}(T_e - T_i) \end{cases} \quad (1.1)$$

où  $C_e$  et  $C_i$  sont respectivement les capacités thermiques électroniques et ioniques,  $K_e$  et  $K_i$  les conductivités thermiques électroniques et  $S(t)$  le terme source, correspondant au dépôt d'énergie laser en surface. Ce système permet donc de rediffuser l'énergie grâce à une diffusion thermique accrue par le déséquilibre thermique. La force de couplage définit à la fois le taux de chauffage des ions et la vitesse de thermalisation, jouant à la fois sur la rapidité des changements de phase, l'impulsion mécanique provoquant l'éjection en surface et stoppant plus ou moins tôt la diffusion thermique électronique. Si le modèle est facilement implémentable dans une approche de basse excitation (inférieure au seuil de fusion), les difficultés s'accroissent lors de son insertion dans des codes de simulation de dynamique moléculaire [22] ou hydrodynamique [23]. En effet, chacun des paramètres (capacité, conductivité, couplage) dépend des températures électronique, ionique, de la densité d'électrons libres et de la densité matière du matériau, nécessitant des modèles comportementaux hors d'équilibre. Un ensemble de lois et modèles utilisés dans le code hydrodynamique

ESTHER<sup>2</sup>, servant à décrire cette phase à deux températures, de la phase solide à plasma peut être trouvé dans les références [24, 25]. De telles approches hydrodynamiques nécessitent une équation d'état matière pour chacun des matériaux considérés. Dans les approches de dynamique moléculaire classique, un potentiel de type EAM (Embedded Atom Model) dépendant de la température électronique et ajusté à partir des calculs *ab initio* est utilisé pour décrire l'interaction entre les atomes. Le problème reste le même pour la détermination des propriétés de transport, qui doivent être calculées indépendamment. La question du dépôt d'énergie  $S(\vec{r}, t)$  peut être traitée sous une forme plus ou moins complexe, allant d'un simple dépôt d'énergie de type Beer-Lambert  $I = I_0 \exp(-\alpha z)$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, à des modélisations non triviales basées sur une approximation des équations de Maxwell dans un milieu matériel non homogène. Pour l'ensemble des modélisations que j'ai eu l'occasion d'entreprendre, différents degrés d'approximation ont été mis en œuvre tels que la résolution de l'équation de Helmholtz dans un empilement inhomogène (code ESTHER utilisé dans le chapitre 4), l'équation de Schrödinger non-linéaire en volume de diélectriques (code de propagation décrit au chapitre 5), ou de type Finite-Difference Time-Domain (FDTD - décrit au chapitre 6).

Aujourd'hui aucune description ne regroupe l'ensemble des processus induits par l'impulsion laser ultracourte, l'absorption et la propagation laser, l'excitation des porteurs de charge, l'évolution des structures électronique et atomique, le chauffage et la diffusion thermique, la relaxation électron-électron et électron-phonon, les transitions de phase, la mise en mouvement de la surface ou la dilatation en volume, ... Il reste donc préférable de combiner plusieurs modélisations pour analyser les effets de l'impulsion sur le matériau, en fonction du matériau choisi, des caractéristiques de l'irradiation (durée, longueur d'onde ou effets cumulatifs à haute cadence) et des besoins expérimentaux. Les états thermodynamiques induits lors de la transformation du matériau, correspondants à chacune des applications que nous avons décrites, et dans le cadre des modèles microscopiques et macroscopiques que nous venons de définir, sont discutés ci-dessous.

### 1.3 Description de l'état transitoire du matériau

Comme nous venons de le voir, la puissance des lasers ultracourts génère et modifie la population d'électrons libres dans la bande de conduction du matériau. La rapidité avec laquelle la matière est excitée l'empêche de se détendre par expansion thermique et permet ainsi un chauffage isochore des électrons libres restant dégénérés à haute densité. En effet, la couche chauffée en surface a une épaisseur typique de l'ordre de l'épaisseur de peau soit environ 10 nm pour la plupart des métaux. Le déplacement de cette couche de surface pendant 100 fs est donnée à partir de la vitesse d'expansion, proche de la vitesse du son ( $\simeq 5000 \text{ m s}^{-1}$ ) dans le solide, ou par  $v_s = \sqrt{\gamma N_e k_B T_e / M_i}$  dans une hypothèse plasma, où  $M_i$  est la masse de l'ion,  $N_e$  le nombre d'électrons libres par atome et  $\gamma = 3$  la constante adiabatique dans un solide [14]. Pour une température électronique typiquement de l'ordre de 5 eV, le déplacement est d'environ 1 nm, ce qui renvoie à augmenter la distance entre

---

2. Le code 1D ESTHER intègre notamment les équations du mouvement sous forme lagrangienne, des équations d'état multiphasées, de transfert radiatif et de diffusion thermique, couplés à des modèles d'absorption optique, d'ionisation (...) et hors d'équilibre pour les impulsions ultracourtes.

chaque couche atomique de 10%, soit typiquement  $\sim 0.3\text{\AA}$ . Le chauffage isochore apparaît donc être une approximation légitime. Dans ce régime de fort chauffage électronique à densité solide, l'énergie cinétique des électrons est du même ordre de grandeur que l'énergie potentielle électron-noyau, ce qui ne correspond ni au régime classique de matière condensée, ni à celui de physique des plasmas (faiblement couplé). Récemment, le terme de « matière tiède et dense » (Warm Dense Matter, WDM) a émergé pour décrire cet état frontière entre les deux domaines. La densité de la matière va d'un ordre de grandeur au-dessous de celle du solide ( $\rho_0/10$ ) à une dizaine de fois sa valeur ( $10\rho_0$ ). La température varie entre 0.1 et quelques dizaines d'eV. Dans ce régime, la matière est souvent dégénérée, fortement couplée et non-idéale.

Pour décrire les états de matière successifs rencontrés lors de l'évolution du système électron-ion, nous superposerons par la suite des équations d'état (EOS) électroniques et des équations d'état matière, pour lesquels les électrons et les ions sont à l'équilibre thermodynamique. A l'origine, les EOS électroniques étaient calculées pour les métaux à partir d'un modèle d'électrons libres, complètement paramétrable à partir des valeurs de  $T_e$  et de la densité volumique d'électrons  $n_e$ . Le modèle de Fermi était alors utilisé pour déterminer le potentiel chimique  $\mu$ , la capacité électronique  $C_e$ , la pression  $P_e$  ou certaines fréquences de collision [23, 24, 25]. En régime de matière condensée, l'approximation des électrons quasi-libres n'est pas valable, notamment pour les métaux de transition, soit pour la plupart de ceux utilisés expérimentalement. Ces quantités sont, pour ces métaux, très largement dépendantes de la structure de bande, elle-même dépendante de l'excitation. Nous avons donc récemment étendu les données utilisées en calculant un ensemble de propriétés électroniques nécessaires à une bonne définition d'équation d'état [26, 27]. Evidemment, elles ne sont valables qu'à la densité solide et tout changement de densité nécessiterait une redétermination de ces grandeurs. Nous considérerons donc qu'elles sont valables pendant un temps relativement court, de l'ordre de la durée d'impulsion  $\simeq 100$  fs. Le modèle des électrons libres continuera d'être utilisé pour les régimes de plasma dense où  $\rho < \rho_l$  avec  $\rho_l$  la densité du liquide.

Les équations d'état matière proviennent de différentes sources. La plupart sont basées sur les données fournies par Bushman, Lomonov et Fortov [28] mais certaines proviennent des tables d'équation d'état SESAME [25]. Ce sont des données à l'équilibre électron-ion, intégrant notamment les changements de phase solide-solide, solide-liquide, liquide-gaz et solide-gaz. Elles intègrent ainsi indirectement une ionisation, notamment pour la phase plasma, qui peut être différente de celle donnée par des tables externes telles que celles utilisées pour la plupart des métaux dans le code ESTHER, i.e. celles de Ebeling [29]. La possibilité d'utiliser directement une équation d'état à deux températures existe [30], mais n'a pas été entreprise à ce jour. De nombreuses complications liées au déséquilibre thermique doivent en effet être intégrées, et des questions épineuses subsistent. Elles concernent par exemple, et de manière non-exhaustive, la transformation solide-liquide lorsque  $T_e > T_i$ , le surchauffage sur des temps très courts [31], le taux d'ionisation et de recombinaison lors de la transition liquide-gaz [3]. . .

La figure 1.3 illustre le régime thermodynamique caractéristique atteint dans les applications qui nous intéressent ici. Comme nous pouvons le constater, nous sommes typiquement dans le régime de WDM, tout au moins lors de la phase de non-équilibre électron-phonon en phase solide, ou électron-ion en phase plasma. Plus spécifiquement, avec les fluences mises en jeu dans nos expériences ( $\leq 20$



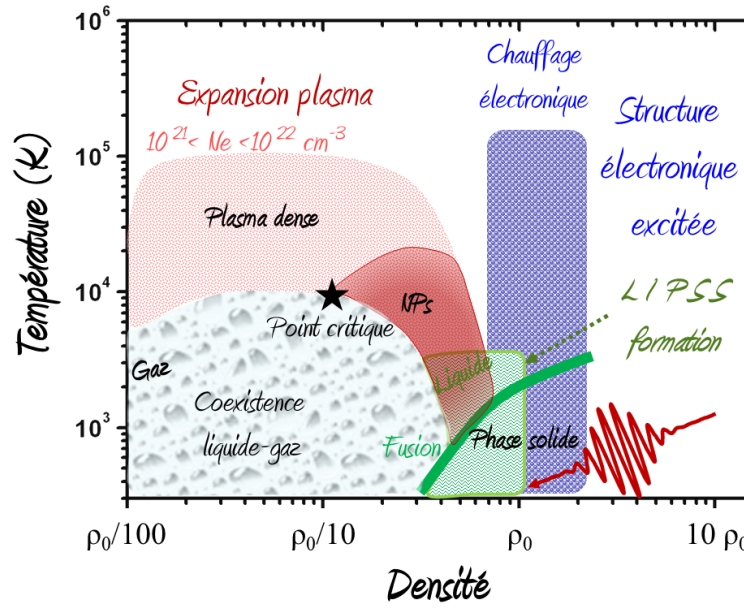


FIGURE 1.3 – Diagramme thermodynamique représentant les phases transitoirement atteintes par le matériau, à la suite d’une irradiation laser ultrabrève. Les états correspondants aux différents processus détaillés dans les prochains chapitres sont indiqués (Excitation de la structure électronique en phase solide, transition solide-liquide permettant la structuration périodique (LIPSS), nanoparticules (NPs), plasma dense, et plasma en volume à densité supérieure à la densité critique électronique).

$\text{J cm}^{-2}$ ), nous ne dépassons pas une température  $T_e$  de 20 eV et une température plasma de 10 eV. La majorité des processus qui nous intéressent sont contrôlables en modifiant la durée temporelle des impulsions jusqu’à quelques dizaines de picosecondes. Sur cette échelle de temps, la surface se détend et atteint des densités proches de la densité critique  $\rho_c \simeq \rho_0/10$ . Ainsi, les états de matière transitoires présentés dans la suite de ce travail demeurent dans le cadre thermodynamique du diagramme ci-dessus. Le chapitre suivant, correspondant à la description de l’excitation en phase solide, dans des conditions de chauffage électronique isochore, correspond à la zone verticale en bleue. La zone correspondant à la formation des structures périodiques de surface induites par laser (LIPSS), en vert sur notre schéma, se situe à la transition solide-liquide et, dans l’état actuel de nos connaissances, n’est pas supposée dépasser la ligne binodale liquide-gaz, comme nous le verrons au chapitre 3. La formation de plasma dense et les conditions favorables à la génération des nanoparticules au sein de ce plasma, discutées dans le chapitre 4, sont représentés en rouge sur le schéma, contournant la binodale et le point critique. Enfin, les conditions thermodynamiques correspondant à la formation de guide d’onde ou de nanoréseaux dans la silice sont supposées correspondre à une température comprise entre 0.1 et 1 eV, et à une densité comprise entre  $\rho_0/10$  et  $\rho_0$ . La densité critique électronique, pour laquelle un milieu diélectrique devient partiellement absorbant vis à vis du champ électrique incident est indiquée en référence à la densité matériau correspondante pour un métal, comprise entre  $\rho_0/100$  et  $\rho_0/10$ .

## Chapitre 2

# Excitation de la structure électronique en phase solide

Tout se défait dans la lumière.  
Comprendre,  
C'est fracasser la nuit originelle.

---

PIERRE TURGEON

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Contexte scientifique . . . . .</b>	<b>42</b>
<b>2.2</b>	<b>Conséquence du déséquilibre thermique sur la structure de bandes . .</b>	<b>44</b>
2.2.1	Effet de l'écrantage sur la densité d'états électroniques . . . . .	44
2.2.2	La répulsion coulombienne à l'origine du décalage de la bande $d$ . . . . .	45
2.2.3	Constitution d'une équation d'état électronique . . . . .	46
<b>2.3</b>	<b>Estimation de l'indice optique sous irradiation . . . . .</b>	<b>48</b>
2.3.1	Dynamique moléculaire et Kubo-Greenwood . . . . .	48
2.3.2	Activation plasmonique du tungstène . . . . .	49

---

*Ce second chapitre est consacré à la réponse première du matériau lorsqu'il est soumis à une irradiation laser ultracourte. Si le mouvement et la transformation irréversible du matériau dans cette première étape peuvent être mis de côté, la structure électronique de l'atome se trouve fortement réarrangée par l'excitation thermique provoquée. L'approche entreprise est basée sur des calculs dits « ab initio » qui se veulent reproduire le plus fidèlement possible le comportement de la matière à l'échelle atomique. Largement utilisée en sciences des matériaux, cette approche est ici exploitée afin de rendre compte des interactions complexes d'un ensemble d'états quantiques thermiquement excités. Cette étude fondamentale, depuis les premiers principes se devait d'être placée parmi les premiers chapitres, en tant que travail de fond, dans ce manuscrit.*

## 2.1 Contexte scientifique

La puissance des lasers ultracourts modifie le spectre de bandes des solides irradiés et génère une population d'électrons libres dans la bande de conduction des matériaux isolants ou modifie fortement celle des métaux. La rapidité avec laquelle la matière est excitée l'empêche de se détendre par expansion thermique et permet ainsi un chauffage isochore des électrons libres restant dégénérés à haute densité. La sollicitation électromagnétique est telle que les électrons sont fortement excités à des températures électroniques très supérieures à la température ionique. Le temps nécessaire à la relaxation de l'énergie des électrons vers le réseau cristallin est alors de plusieurs picosecondes. Ce fort déséquilibre génère une modification des propriétés thermodynamiques et optiques, difficilement mesurables expérimentalement, ce qui justifie le recours à des investigations théoriques à température ambiante (300K) et à la densité solide. La description du stockage de l'énergie sur les électrons, du couplage optique et des différentes voies de relaxation thermique et mécanique s'appuie sur une modélisation plus ou moins complète de l'ensemble des processus concomitants. Les modèles existants sont essentiellement basés sur la théorie des liquides de Fermi permettant de dériver l'ensemble des processus de transport par l'intermédiaire de temps de relaxation dépendant du déséquilibre [15, 32]. Mais l'approximation d'un temps effectif de collision a de fortes limitations pour ce genre d'irradiation où, en outre, la structure de bande cristalline est fortement modifiée par la forte excitation électronique engendrée par l'impulsion laser (cf Fig. 2.1). Pour compléter les connaissances actuelles des propriétés hors équilibre des métaux sous conditions d'irradiation laser, un ensemble de paramètres thermodynamiques et optiques, fortement dépendants de la structure de bandes a été étudié par des méthodes dites *ab initio*.

Le laboratoire d'excellence MANUTECH-SISE, démarré en 2011, intègre un axe de recherche dédié au diagnostic en temps réel des phénomènes physiques associés à la structuration de surface ainsi qu'à ses applications. Dans ce contexte, j'ai obtenu le projet DYNOPT (Dynamique des propriétés optiques associées aux irradiances ultrabrèves), comprenant un support de post-doctorat (E. Bévilion) pour 18 mois jusqu'en février 2014. Dans la continuité, le projet ANR BLANC international DYLPSS dont je suis coordinateur (2013-2015) poursuivra le travail engagé dans cette voie jusqu'en 2015. Depuis septembre 2012, les calculs sont effectués en fonction du degré d'excitation électronique supposé être engendré par une excitation laser ultracourte via le package ABINIT. Très gourmand en temps, 350000 heures de calcul ont été obtenues sur les machines Curie du Très Grand Centre de Calcul (TGCC) pour l'année 2013 et 480000 en 2014 par l'intermédiaire des projets nationaux GENCI.

Afin de décrire la dynamique rapide des processus de transport au sein du réseau cristallin, les électrons sont traités dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à température finie, où les occupations sont données par la distribution de Fermi-Dirac. Le mouvement des ions est quant à lui déduit des équations de Newton. Une mesure de la conductivité optique hors équilibre est également accessible grâce au formalisme de Kubo-Greenwood. ABINIT utilise une base d'ondes planes pour développer les fonctions d'ondes électroniques à la fois dans le formalisme des pseudo-potentiels et dans celui de la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [33]. Ainsi, l'équation résolue est celle de Schrödinger afin de déterminer précisément les propriétés de l'état

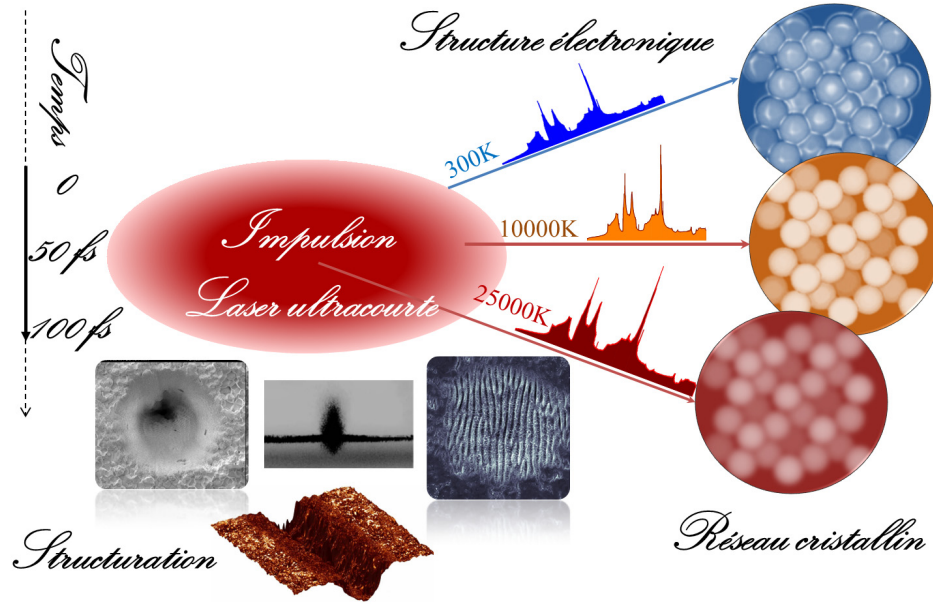


FIGURE 2.1 – Description schématique des conséquences d’une irradiation laser ultrabrève. Les propriétés microscopiques transitoires, fortement liées au chauffage des électrons et à la modification de la structure électronique, définissent les conditions de modification de la surface irradiée.

fondamental correspondant à un système de  $N$  électrons en interactions dans un potentiel externe  $v_{ext}$  :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.1)$$

où  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  est la fonction d’onde à  $N$  électrons et  $E$  l’énergie totale. Le premier terme de l’équation (2.1) correspond à l’énergie cinétique, le second au potentiel extérieur et le dernier à l’interaction électron-électron. En pratique, la détermination de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  de l’état fondamental est suffisante pour calculer toutes les propriétés physiques du système. Notons que ce code est développé en partie dans le Service de la Matière Condensée du CEA/DIF avec qui nous collaborons pour cette étude, particulièrement la méthode PAW [34] ainsi que le parallélisme destiné aux architectures massivement parallèles [35]. Nous n’avons pas effectué de développement du code en interne et notre objectif principal consiste à appliquer l’outil existant, et à post-traiter judicieusement les données de sorties, pour répondre à quelques questions fondamentales dans le régime de non-équilibre qui préoccupe nos applications. La structure électronique puis l’ensemble des propriétés électroniques pertinentes sous conditions de forts déséquilibres thermiques, correspondant aux conséquences d’une irradiation laser ultrabrève, font l’objet d’une étude approfondie et sont présentés dans la suite.

## 2.2 Conséquence du déséquilibre thermique sur la structure de bandes

Les densités d'états électroniques (DOS) ont été déterminées pour plusieurs métaux (Au, Cu, Al, Ni, W, Ti) à différentes températures électroniques ( $T_e$ ) tout en maintenant un réseau froid ( $T_i = 0$ ). Nous avons ainsi eu accès à l'évolution des propriétés thermodynamiques et au nombre d'électrons libres en fonction du degré d'excitation laser. Les matériaux ont été ciblés pour l'intérêt à la fois fondamental et applicatif qu'ils proposent, étant couramment utilisés dans des applications liées aux structurations de surface et étant supposés réagir de manière différente aux irradiations laser femtosecondes. Les résultats concernant l'or et le titane ne seront pas présentés ici puisqu'ils sont respectivement similaires au cuivre et au tungstène. Les DOS calculées ont montré une forte dépendance en fonction de  $T_e$ , visible sur la figure 2.2a) tant en terme de structure électronique, que de peuplement des électrons au sein de cette structure, ce qui est un résultat original. Des travaux précédents, largement utilisés et reconnus dans la communauté, ont été effectués pour dériver un ensemble de paramètres de propriétés électroniques consécutives à une irradiation en se basant sur une DOS calculée à  $T_e = 0\text{K}$  [36]. Notre travail complète ainsi l'approche précédente en détaillant les effets relatifs au changement de densité d'états électroniques. Une étude réalisée sur l'or dans des conditions de fort non-équilibre électron-phonon, avait montré la possibilité de rendre certains métaux plus résistants à la fusion, en s'appuyant sur une DOS dépendante de  $T_e$ , montrant un déplacement de celle-ci en énergie [37]. Notre intention était de prolonger cette constatation en la généralisant à différents métaux de transition, possédant des bandes  $d$  plus ou moins pleines. L'objectif pour nous n'était pas d'étudier l'effet du déplacement de la DOS sur la température effective de fusion, mais d'en déduire les conséquences sur les propriétés électroniques, en particulier sur le nombre transitoire d'électrons pouvant être considérés comme libres pour, à terme, interpréter les calculs des propriétés de transport telles que les propriétés optiques.

### 2.2.1 Effet de l'écrantage sur la densité d'états électroniques

La structure de bande d'un solide est composée de bandes plus ou moins localisées en énergie. Les modifications importantes constatées dans la structure électronique, consistent essentiellement au décalage du bloc  $d$  vers les basses ou les hautes énergies. Ce constat a été quantifié par une estimation du décalage de la bande  $d$  par rapport à sa position en énergie pour  $T_e = 0\text{K}$  et par l'évolution de sa largeur visibles sur la figure 2.2b) [26]. Ni et Cu présentent un fort déplacement de la bande  $d$  vers les basses énergies, associé à un rétrécissement de la bande. A l'inverse, le W montre une largeur de bande plutôt stable, légèrement décalée et étirée vers les hautes énergies. Bien sûr, l'Al dépourvu de bandes  $d$  n'est pas représenté. Ces observations nous ont conduit à nous intéresser à la variation de la population électronique du bloc  $d$ . En effet, la bande  $d$  est davantage localisée spatialement, puisqu'elle porte le nombre quantique principal le plus faible de la bande de valence. Cette bande ayant également la faculté de contenir un nombre élevé d'électrons, elle est à même de produire un écrantage électronique conséquent. Toute variation du nombre d'électrons  $d$  produit donc une variation de l'écrantage électronique, ce qui modifie l'interaction noyau-électrons, et est

donc susceptible de produire des décalages de la structure électronique. La variation du nombre d'électrons  $d$  est donc le premier paramètre que nous avons étudié. Cela a été réalisé via des densités d'états projetées sur les moments angulaires dans des sphères centrées sur les atomes. Cette étape a mis en évidence une corrélation entre la dépopulation du bloc  $d$  (cas de Ni, Cu et de Au) et le décalage vers les basses énergies des structures électroniques, caractéristique d'une diminution de l'écrantage électronique et de l'augmentation de l'interaction noyau-électrons. L'inverse s'est avéré être vrai : le peuplement du bloc  $d$  produit une augmentation de l'écrantage électronique qui réduit l'interaction noyau-électrons et produit un décalage de la structure électronique vers les hautes énergies (Ti, W).

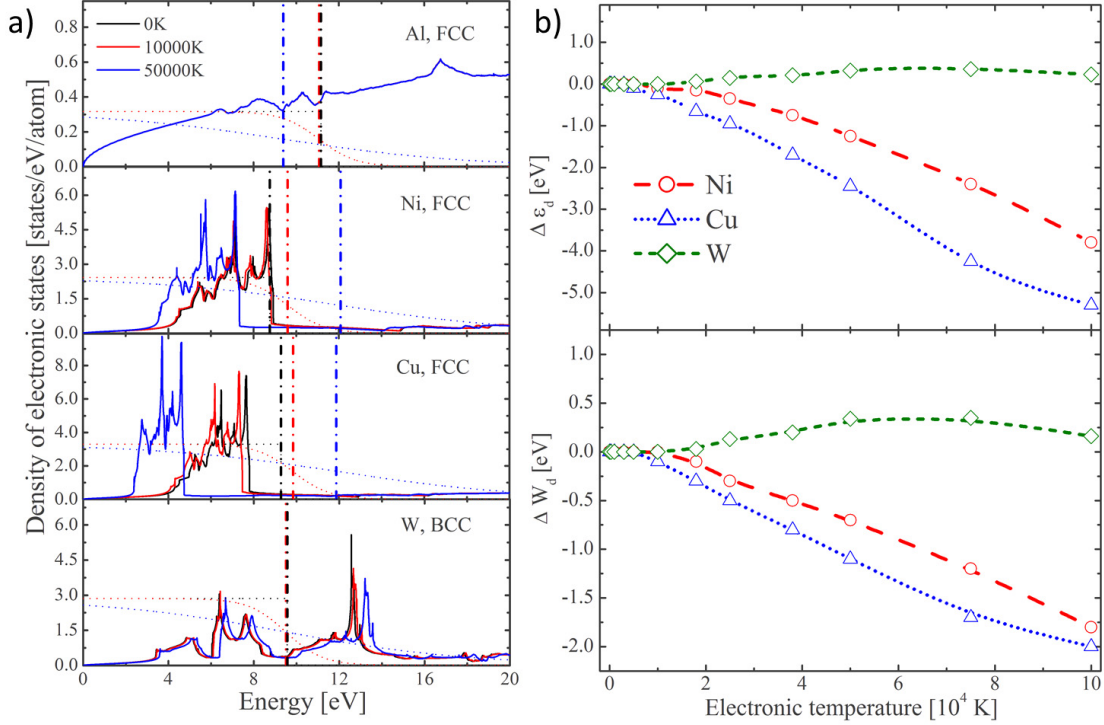


FIGURE 2.2 – a) Densités d'états électroniques hors d'équilibre thermique calculées afin d'estimer l'impact du chauffage électronique isochore sur la structure électronique. b) Décalage et variation de la largeur en énergie de la bande  $d$  par rapport à sa position et à sa largeur initiale.

### 2.2.2 La répulsion coulombienne à l'origine du décalage de la bande $d$

Pour expliquer l'origine du décalage observé de la bande  $d$ , nous avons fait intervenir une quantité représentant le changement global de la localisation des électrons : l'énergie de Hartree. Celle-ci correspond à la répulsion inter-électronique du gaz d'électrons, soit  $E_{Ha} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ . Dans une distribution parfaitement homogène d'un gaz d'électrons, cette énergie tendrait vers un minimum. Mais les électrons se trouvent contraints par la structure électronique et ne sont pas distribués de manière homogène. L'application d'une température électronique produit une modification de la population des états électroniques et de leur distribution, ce qui a des conséquences sur

$E_{Ha}$ . Si la nouvelle distribution est plus délocalisée, l'énergie de Hartree est abaissée. A l'inverse, si elle est plus localisée,  $E_{Ha}$  augmente et son évolution peut être considérée comme un marqueur de la localisation électronique. La variation de l'écrantage électronique définit donc le changement de localisation. L'énergie de Hartree s'abaisse dans le cas du Ni, Cu et Au ce qui va dans le sens d'une baisse de la localisation de charges et donc de l'écrantage électronique. A l'inverse,  $E_{Ha}$  augmente dans les cas du Ti et W, indiquant une augmentation de la localisation électronique et donc de l'écrantage électronique. Ces observations viennent corroborer celles concernant le changement de population électronique du bloc  $d$  discutées plus haut. L'effet d'écrantage relié à la modification du potentiel électron-électron a de fortes conséquences sur la capacité thermique électronique et sur la pression électronique, comme décrit ci-dessous.

### 2.2.3 Constitution d'une équation d'état électronique

Pour chaque densité d'état électronique, un ensemble de propriétés thermodynamiques, à la base de la constitution d'équations d'états électroniques, a pu être calculé en fonction de l'excitation électronique pour les différents métaux. Ces propriétés peuvent être insérées dans d'autres codes de calculs pour décrire l'évolution du système électron-phonon pendant la phase de déséquilibre thermique. La capacité électronique  $C_e$  (Fig. 2.3a) augmente avec  $T_e$  de manière non-linéaire. Les

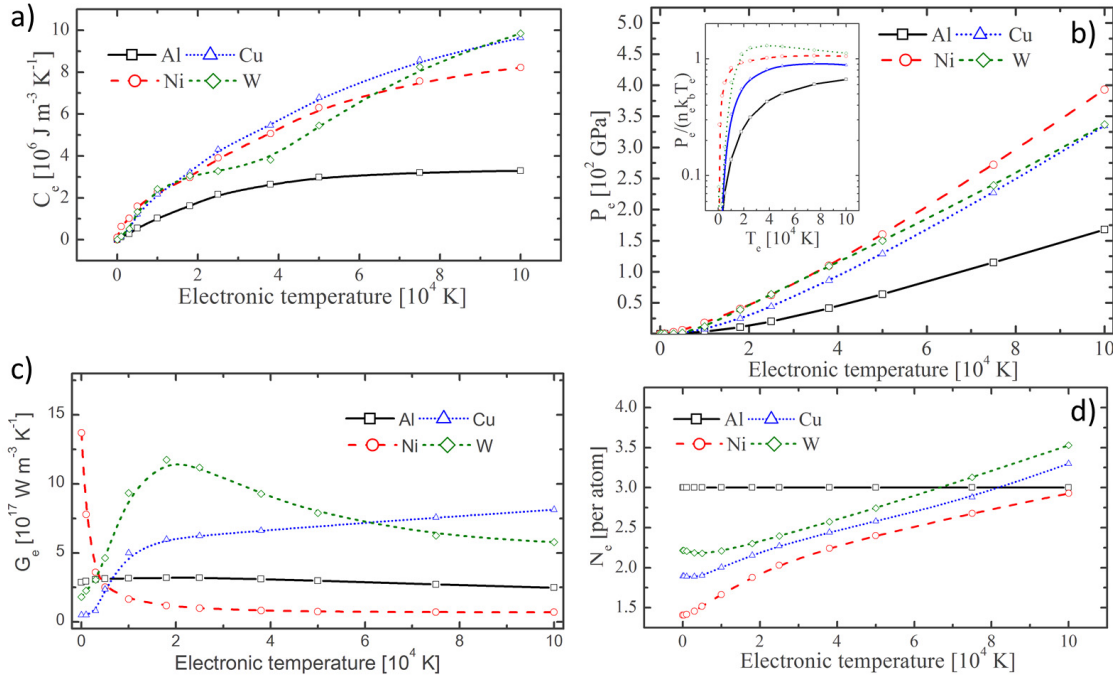


FIGURE 2.3 – Propriétés électroniques en fonction du degré d'excitation calculées en vue de constituer une base de données électroniques. a) La capacité électronique affecte le stockage de l'énergie, b) la pression électronique joue sur les voies mécaniques de relaxation de l'énergie. c) La vitesse de transfert d'énergie des électrons vers les ions est lui conditionné par la constante de couplage électron-phonon. d) Le nombre d'électrons libres par atomes est enfin un élément crucial utilisé dans de nombreux modèles de transfert et de dissipation de l'énergie.

précédents modèles d'électrons libres ne permettent pas de reproduire les comportements observés, que ce soit à basse ou à haute température [27]. Il est toutefois possible de déterminer a posteriori le nombre d'électrons affectés par le chauffage électronique, et contribuant à la capacité électronique. Les estimations montrent que les électrons de la bande  $d$ , pourtant non-libres, participent avec un plus ou moins grand degré d'efficacité à ce stockage de l'énergie. A titre d'exemple, 19 électrons sont nécessaires pour reproduire la capacité électronique du Nickel à 300K, alors qu'il ne possède que 10 électrons au total dans sa bande de valence. La théorie des électrons libres ne permet donc pas de reproduire de manière satisfaisante ce type de propriétés pour des métaux autres que les métaux simples comme Al. S'il peut paraître logique de supposer que tous les électrons des bandes  $sp$  participent à  $C_e$ , la question est beaucoup plus délicate pour les électrons  $d$  qui contribuent avec un certain degré d'efficacité. Nous avons supposé que la réponse de ces électrons localisés devait être considérée de manière collective, en supposant qu'un coefficient d'activation augmentant (pour Cu et W) ou diminuant (pour Ni) avec  $T_e$  devait être utilisé [27]. A l'inverse, la pression électronique  $P_e$  est assez bien décrite par la théorie des électrons libres, supposant une dépendance en température électronique suivant  $P_e = n_e k_B T_e$  à haute température. Ce comportement asymptotique est visible dans l'insert de la figure 2.3b), où l'ensemble des métaux considérés répond à cette loi. L'effet de la structure électronique est alors négligeable et nous pouvons légitimement supposer que les électrons localisés de la bande  $d$  ne contribuent pas. Le coefficient de couplage électron-phonon a également été calculé, suivant la loi proposée par Lin *et al.* [36] :

$$\gamma_{e-ph}(T_e) = \frac{\pi \hbar k_B \lambda \langle \omega^2 \rangle}{g(\varepsilon_F)} \int_{-\infty}^{+\infty} g^2(\varepsilon, T_e) \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad (2.2)$$

où  $\lambda \langle \omega^2 \rangle$  est une constante tenant compte du spectre de phonon dépendante du métal considéré,  $f(\varepsilon)$  la fonction de Fermi et  $g(\varepsilon, T_e)$  la densité d'état électronique à la température  $T_e$ . L'évolution pour les quatre matériaux présentés ici est visible sur la figure 2.3c). Nous avons constaté un très bon accord avec les valeurs calculées par Lin *et al.* et notre étude permet d'étendre pour les températures  $T_e \geq 5 \times 10^4$  K les données concernant ce paramètre. La modification constatée de la DOS avec la température électronique ne modifie pas profondément ce paramètre et a essentiellement une influence pour les hautes valeurs de  $T_e$ . Pour ce paramètre de transport, la contribution des électrons localisés  $d$  est primordiale. Cette fois encore, le Nickel est profondément affecté par le chauffage électronique, de par la proximité du haut de sa bande  $d$  avec le niveau de Fermi. Une forte décroissance pour  $\gamma_{e-ph}$  est ainsi observable, laissant supposer une moins grande contribution de ce type d'électrons lorsque le niveau de Fermi s'éloigne de la bande  $d$ . A l'inverse, le W et le Cu subissent une forte augmentation de ce paramètre avec une augmentation de  $T_e$  qui se stabilise (Cu) ou décroît (W) après 20000K. Ceci résulte des mécanismes combinés d'étalement de la distribution de Fermi (smearing), et de modification de la bande  $d$  décrite au-dessus. Enfin, l'évolution du nombre d'électrons libres par atome  $N_e$  avec la  $T_e$ , présenté sur la figure 2.3d), est un paramètre qui n'avait jamais été vraiment étudié avec ce type d'approche. Une augmentation de  $N_e$  est observable pour la plupart des métaux, résultant du fait qu'un certain nombre d'électrons quittent leur état localisé pour venir occuper des états délocalisés des bandes  $s, p, f, g$  lorsque  $T_e$  augmente. Le comportement non linéaire et non monotone observé est directement attribuable à la



forme de la structure de bande, dépendant du matériau ainsi que du degré d'excitation considéré.

Si la question de la thermalisation électronique reste toujours ouverte sur des échelles de temps très courtes, nos observations sur  $C_e$  et  $\gamma_{e-ph}$  montrent également que cette hypothèse suppose que les électrons des couches plus internes, jusqu'aux électrons de semi-cœur, en particulier pour le W, sont thermalisés avec le nuage électronique externe. La réalité est sans doute plus complexe, et le temps de thermalisation des électrons de la bande de valence est certainement plus court que celui des électrons situés sur des couches plus profondes. A la suite de l'excitation individuelle des électrons par les photons laser, une réorganisation s'opère rapidement via des collisions électron-électron, ayant des probabilités différentes suivant la localisation en énergie des partenaires électroniques. Des modèles cinétiques ou de type DFT dépendantes du temps (TD-DFT) doivent être envisagés pour répondre plus correctement à ce type de problème [38]. Ils dépassent nos objectifs actuels et nous en resteront à des données qui sont exploitables sous la forme de propriétés sous irradiation dépendant d'un seul paramètre, la température électronique. Enfin, notons que nous avons rendu disponible à la communauté l'ensemble des résultats principaux discutés ici puisqu'ils sont accessibles sur la page web DYNOPT du Labex Manutech-sise. En particulier, nous avons fait en sorte que les structures électroniques, soient téléchargeables en ligne sur le lien <http://manutech-sise.universitelyon.fr/dynopt>.

## 2.3 Estimation de l'indice optique sous irradiation

Dans le cadre de la nanostructuration par laser, l'objectif principal de cette approche *ab initio* consistait à déterminer les propriétés optiques grâce à un calcul de Dynamique Moléculaire Quantique dépendant de l'excitation électronique engendrée par l'excitation laser pour quelques métaux. Nous avons pour intention initiale de déterminer les propriétés optiques d'un métal à l'état solide ( $T_i = 300$  K) pour une dizaine de températures électroniques et ceci pour un ensemble de matériaux métalliques [Au-Cu-Al-Ti-W-Ni-Inox]. Pour ces métaux, une base de données optiques à l'état solide ( $T_i = 300$  K) en fonction de la température électronique de 0 à 10 eV aurait ainsi été disponible. Des premiers tests ont été effectués dans ce sens et nous ont montré l'importance de la convergence des calculs en fonction du nombre d'atomes choisis et de la résolution suffisante de la zone de Brillouin à partir de la grille de  $k$ -points. En effet, pour chacun des matériaux initialement choisis, le calcul de conductivité a présenté de grandes fluctuations aux basses énergies, correspondant à la longueur d'onde des lasers employés expérimentalement (400 nm-800 nm). Même si la réalisation de cette base de données s'est avérée être un objectif trop ambitieux compte tenu des moyens numériques requis, des premiers résultats obtenus sur le tungstène se sont révélés être très enrichissants, puisqu'ils montrent la possibilité de modifier les propriétés plasmoniques de ce matériau, résultat pour lequel nous avons focalisé nos efforts dans un premier temps.

### 2.3.1 Dynamique moléculaire et Kubo-Greenwood

Pour cette étude, afin de décrire la dynamique rapide des processus de transport au sein du réseau cristallin, les électrons ont été traités dans le cadre de la DFT à température finie, où les occupations sont données par la distribution de Fermi-Dirac. Les dynamiques moléculaires quantiques

## 2.3. Estimation de l'indice optique sous irradiation

sont réalisées via l'intégration des équations de Newton, les forces conditionnant l'accélération étant issues de la structure électronique. Une fois un équilibre thermodynamique obtenu, les conductivités optiques sont définies dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire grâce à l'expression de Kubo-Greenwood :

$$\sigma_r(\omega) = \frac{2\pi}{3\omega\Omega} \sum_k \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 [f(\epsilon_{i,k}) - f(\epsilon_{j,k})] \times |\langle \Psi_{j,k} | \nabla_\alpha | \Psi_{i,k} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{j,k} - \epsilon_{i,k} - \hbar\omega), \quad (2.3)$$

où les indices  $i$  et  $j$  correspondent à la sommation sur les bandes discrètes (orbitales) incluses dans l'élément de volume  $\Omega$  de la super-cellule. L'indice  $\alpha$  correspond aux trois directions de l'espace.  $f(\epsilon_i)$  représente le facteur de Fermi à l'énergie  $\epsilon_i$  de la  $i^{\text{ème}}$  bande du point  $k$  de l'espace réciproque. La conductivité réelle est obtenue en sommant sur tous les points  $k$  nécessaires. Cette conductivité a été calculée pour plusieurs températures électroniques (300K, 10000K et 25000K), dans le but d'échantillonner l'effet de l'irradiation laser.

### 2.3.2 Activation plasmonique du tungstène

Lorsqu'on applique une température électronique finie au système électronique, la conductivité électrique et donc les propriétés optiques s'en trouvent profondément modifiées, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.4a). La réponse du système électronique peut être décomposée en une contribution intrabande  $\sigma_D$  et une autre interbande  $\sigma_{IB}$  telle que  $\sigma = \sigma_D + \sigma_{IB}$ . La contribution intrabande est relative à l'absorption par Bremsstrahlung inverse, souvent décrite par un modèle de Drude. Sa contribution a tendance à être augmentée lors du chauffage des électrons. La contribution interbande est due à un ensemble de transitions directes ou indirectes, n'impliquant pas nécessairement de changement de vecteur d'onde de l'électron. Sa contribution est principalement définie par la densité d'états électroniques et la superposition des bandes  $d$  et  $sp$  du W favorisent ce mode de transition optique, même si des transitions de  $d$  vers  $d$  sont toutefois possibles lorsque nous considérons un réseau cristallin. A 300K, les données montrent des propriétés optiques dominées par les transitions interbandes entre 1 eV et 6 eV, correspondant à la largeur de la bande  $5d$  du W. Au-dessous de 1 eV, le comportement est de type Drude, avec une réponse collective principalement intrabande. L'énergie pour laquelle se produit ce recouvrement peut être estimée autour de 0.6 eV, présentant un minimum dans la partie réelle de l'indice.

Le tungstène possède une structure électronique extrêmement stable, comme nous l'avons constaté sur la figure 2.2 [26]. Si l'augmentation de la température électronique ne modifie pas la DOS, elle provoque un étalement de la population électronique au voisinage du niveau de Fermi (*Fermi smearing*), impactant la localisation mais aussi l'efficacité des transitions optiques possibles. La contribution de ce type de transitions est sensiblement affectée par le chauffage des électrons, et une diminution de son efficacité est observée dans la région correspondant au rayonnement UV/visible et proche IR. Nous observons donc que l'excitation thermique a pour effet de rehausser le niveau intrabande tout en diminuant les transitions interbandes, ce qui conduit à lisser les propriétés vers un niveau bas sur un large spectre. Ceci a de fortes conséquences sur la réponse optique du matériau lors d'une excitation laser, en particulier en ce qui concerne sa réponse plasmonique de surface [5].

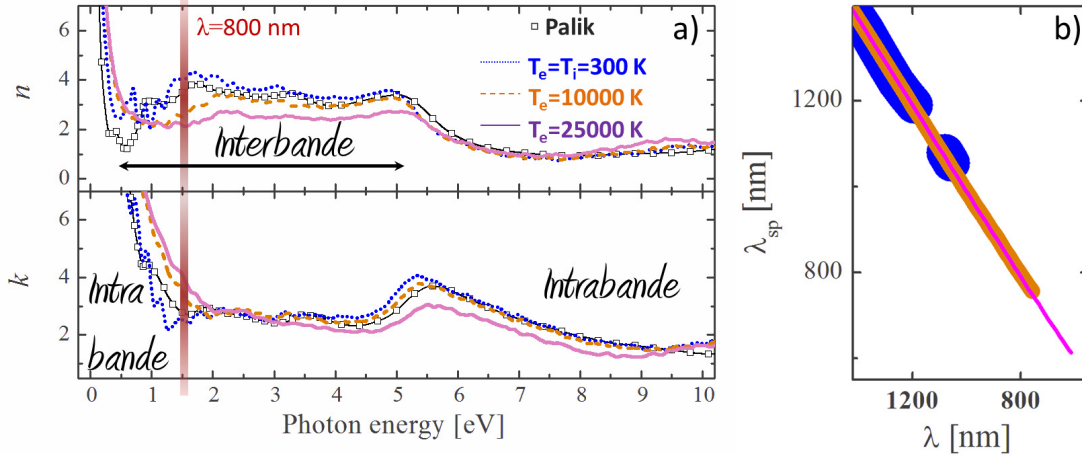


FIGURE 2.4 – a) Indices optiques du tungstène calculés pour trois valeurs de températures électroniques en fonction de l'énergie de photon. Les courbes à 300K sont comparables aux valeurs expérimentales données par Palik [39]. Le chauffage électronique produit un Fermi smearing affectant les valeurs d'indice, diminuant le rebond dû à l'interbande sur le spectre, notamment à 800 nm. b) Le domaine d'existence des plasmons de surface s'agrandit avec la température électronique, permettant l'activation plasmonique du W à 800 nm.

Inactif plasmoniquement à l'état standard ( $T_e = T_i = 300$  K), le W présente en effet une structure électronique sous la forme d'un pseudo-gap observable dans sa bande  $d$ . Cette caractéristique produit une conductivité imaginaire négative, interdisant la possibilité d'exciter des plasmons de surface. Nous avons observé un changement de comportement lorsqu'il est soumis à un fort déséquilibre thermique électron-ion et pour des températures électroniques supérieures à 2 eV, il est possible d'exciter des plasmons en surface sur une plus grande région du spectre comme le montre la figure 2.4b). Cette activation plasmonique est attribuable à un changement de signe de la partie imaginaire de la conductivité optique, négative à l'état standard, et qui devient progressivement positive lorsque  $T_e$  augmente. De manière simplifiée, le Fermi smearing efface progressivement les effets résonants attribuables au pseudo-gap de la DOS, en raison de la redistribution électronique autour de l'énergie de Fermi qui diminue le pic de transition observé autour de 5.1 eV dans les données à 300K.

Dans ce cadre, le lien entre excitation des plasmons et la formation de nanostructures périodiques, comme nous le discuterons dans le prochain chapitre, a pu être renforcé en appuyant cette hypothèse pour ce cas jugé en désaccord avec les modèles actuels prévoyant les mécanismes de formation des ripples. Le comportement décrit est facilement généralisable aux autres métaux présentant des propriétés non plasmoniques sur une partie du spectre visible/UV, comme le chrome ou le molybdène, qui possèdent des propriétés électroniques proches de celles du tungstène. Pour d'autres types de métaux, l'effet du Fermi smearing est nécessairement important, mais il s'accompagne également d'un profond changement de la DOS, notamment en ce qui concerne le gap en énergie séparant le haut de la bande  $d$  du niveau de Fermi. Une étude est actuellement en cours sur le nickel pour observer l'effet d'une plus forte modification d'écrantage sur la réponse optique.

La détermination des indices optiques interpolés en fonction de la température électronique devrait permettre d'interpréter les expériences de microscopie résolues en temps. À terme nous espérons pouvoir mieux contrôler la quantité ainsi que la distribution du dépôt d'énergie, en profondeur mais aussi transversalement, à la surface du métal irradié. La périodicité des nanostructures périodiques à la surface des matériaux est supposée directement dépendre de leur réponse optique, ce qui élargit le spectre potentiel des applications si nous réussissons à contrôler complètement le dépôt d'énergie. La maîtrise des paramètres de l'impulsion laser, et notamment sa mise en forme temporelle, devrait également accroître le contrôle que nous avons sur la phase d'excitation électronique. Ainsi, la combinaison de ces résultats avec des calculs d'interaction laser-matière via le code hydrodynamique ESTHER, ou des codes de propagation et de dépôt d'énergie électromagnétique, comme ceux décrits dans le dernier chapitre de ce mémoire, permettra d'effectuer une étude résolument multi-échelle et originale des propriétés des matériaux fortement sollicités. Pour prolonger cette étude, le projet ANR BLANC international DYLPSS (2013-2015) que je coordonne, assurera l'apport de résultats expérimentaux de couplage plasmonique, ainsi que de diffraction et de microscopie résolues en temps. Ces résultats seront exploités grâce à la compréhension et aux données théoriques rendues possibles par cette étude fondamentale.



## Chapitre 3

# Excitation d'ondes de surface et structuration périodique

Le chaos est un ordre à déchiffrer.

---

*L'autre comme moi*  
JOSÉ SARAMAGO

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Formation des structures périodiques de surface . . . . .</b>	<b>54</b>
<b>3.2</b>	<b>Expériences clefs de la formation de LIPSS sur des métaux . . . . .</b>	<b>56</b>
3.2.1	Plasmons de surface comme initiateurs d'un dépôt d'énergie inhomogène . .	56
3.2.2	Diffusion en profondeur de l'énergie et gradients longitudinaux . . . . .	59
<b>3.3</b>	<b>Aspects mésoscopiques : influence de l'orientation cristalline . . . . .</b>	<b>61</b>
3.3.1	Distribution de la désorientation cristalline locale . . . . .	61
3.3.2	Dépendance de l'orientation cristalline et formations de défauts . . . . .	63
<b>3.4</b>	<b>Scénario capillaire et déclenchements d'instabilités en surface . . . . .</b>	<b>64</b>

---

*Ce 3<sup>ème</sup> chapitre expose quelques résultats obtenus sur la structuration périodique de surface induite par laser. Ce thème a pris une part croissante de mon activité depuis 2009. Les structures complexes présentent des périodicités, des topologies et des orientations variées et leurs origines restent une question en suspens même si les mécanismes principaux proposés depuis maintenant 30 ans pour des impulsions plus longues sont au cœur des interprétations actuelles. Les phénomènes de résonances optiques et d'instabilités de surface octroient à ce sujet un caractère universel et profondément attractif, de part les questions fondamentales soulevées sur des échelles de temps courtes mais aussi par les applications potentielles qui en découlent.*

Proche du seuil en énergie de modification de la plupart des matériaux, il est possible de générer un alignement périodique de rides en surface, souvent appelées « LIPSS » ou « ripples ». Ces structures induites par laser ont été observées depuis le milieu des années 60 mais elles font l'objet d'un regain d'intérêt croissant depuis l'avènement des lasers ultracourts, comme le montre la figure 3.1. Ceux-ci permettent d'atteindre des périodicités largement inférieures à la longueur d'onde laser, allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns, et ce sur tous les types de matériaux, même ceux présentant un band-gap supérieur à la longueur d'onde laser [40]. Ces structures peuvent atteindre quelques centaines de nm d'amplitude et offrent des perspectives tribologiques, optiques ou de mouillabilité intéressant la communauté scientifique, fondamentale et appliquée [6]. Les enjeux actuels se situent principalement autour du contrôle de l'amplitude et de la périodicité des structures, en fonction des paramètres laser et du matériau irradié. Mon activité sur ce sujet a démarré en 2010, au cours de la thèse de M. Bounhalli (sous la direction de F. Pigeon et F. Garrelie, en cotutelle avec J. Reif de l'université de Cottbus, Allemagne), afin d'apporter mon expertise liée aux phénomènes transitoires initiés par l'absorption d'un faisceau laser femtoseconde. Depuis, de nombreux travaux ont été menés, et j'ai pu prendre la responsabilité de l'action transverse sur ce sujet entre les projets ULTRA et PLD de la thématique « Interaction rayonnement-matière », l'animation de l'axe « Hierachical Surfaces » du Labex Manutech-SISE depuis 2011, deux projets financés par ce Labex (DYNOPT & SEILIPSS) et enfin la coordination d'un projet ANR Blanc International DYLPSS avec la Roumanie.

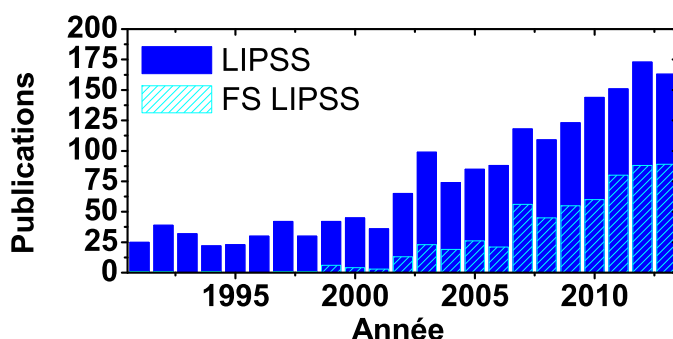


FIGURE 3.1 – Nombre de publications par an mentionnant dans le titre ou le résumé des mots clés autour des LIPSS (periodic surface structures, ripples, ...). Notons que parmi celles non catégorisées dans fs-LIPSS, la source laser peut être ultracourte, même si ce n'est pas directement notifiée. *Source : Web of Science.*

### 3.1 Formation des structures périodiques de surface

Les LIPSS regroupent un ensemble de phénomènes périodiques apparaissant en surface de matériaux de tous types (diélectrique, polymère, semi-conducteur, métal,...), produits par des impulsions pulsées ultrabrèves, nanosecondes ou microsecondes mais aussi continues [41]. Nous ne ferons pas

### 3.1. Formation des structures périodiques de surface

ici d'état de l'art exhaustif, celui-ci pouvant être trouvé dans des articles récents [42, 43]. Ces structurations apparaissent en surface après généralement une certaine durée d'irradiation ou de nombre d'impulsions. La plupart des études s'accordent sur le fait qu'une rugosité de surface est nécessaire pour initier le processus lors de l'interaction laser comme illustré sur la figure 3.2a-b), et la dose nécessaire au déclenchement d'effets visibles correspond sans doute à la création d'un état de surface suffisamment bruité pour exciter une onde en surface ou provoquer l'instabilité donnant naissance à la structuration. Depuis le début des années 2000, l'engouement suscité par ces structures résultent principalement de l'utilisation d'impulsions ultrabrèves et certainement de deux effets plus ou moins liés. Une première raison tient au fait que ces impulsions permettent de créer un désordre de charge important dans les matériaux à band-gap, les rendant absorbant sous forme solide, créant des conditions d'excitation favorables à la formation des LIPSS. Tous types de matériaux (ou presque) peuvent ainsi être structurés. Une seconde raison provient de la possibilité, grâce à ces impulsions, de provoquer une structuration avec des périodes bien inférieures à la longueur d'onde, descendant jusqu'à des périodes de quelques dizaines de nm seulement. Il est d'ailleurs convenu de distinguer les LIPSS de basses fréquences, dont la direction est perpendiculaire à la polarisation (LSFL) de celles de plus hautes fréquences (HSFL), pouvant présenter des directions parallèles ou perpendiculaires à la polarisation. Enfin, précisons que d'autres LIPSS de périodes supérieures à celle de l'impulsion laser, nommées généralement « grooves », apparaissent parallèlement ou perpendiculairement à la polarisation lorsque la dose est plus importante. Nous avons représenté l'ensemble des LIPSS mentionnés sur la figure 3.2c).

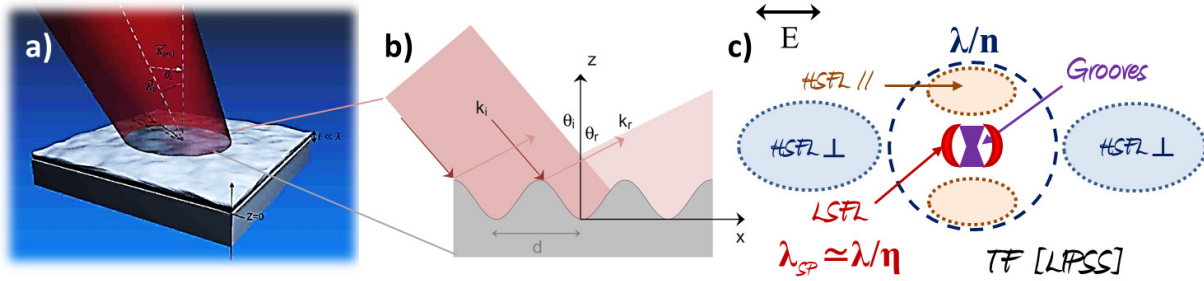


FIGURE 3.2 – a) Schéma d'interaction du faisceau laser incident avec une surface rugueuse. b) Diffraction sur un réseau en surface ou sur une des composantes de Fourier de la rugosité [43]. c) Principaux types de LIPSS obtenus sous incidence normale, représentés dans le plan de Fourier.

A ce jour, plusieurs théories existent pour interpréter l'apparition d'un ordre privilégié après irradiation de la surface. L'explication originelle repose sur une vision purement électromagnétique du déclenchement d'ondulations à des périodes bien définies. Elle invoque la nécessité d'avoir une rugosité en surface et propose une théorie basée sur l'interférence d'une onde diffusée ou diffractée en surface, se couplant avec l'onde incidente. L'approche standard se base sur la « théorie de Sipe » [44], qui est une solution analytique des équations de Maxwell, à l'interface rugueuse entre deux milieux. Le modèle de Sipe de formation des ripples se base sur un modèle de diffraction



causée par la rugosité de surface. Il suppose des variations transverses de la surface, initialement aléatoires et décomposables analytiquement en une somme de fréquences spatiales individuelles. Il est possible de calculer la quantité de lumière diffractée par chacune de ces fréquences au-dessous de la surface (3.2b). L'intensité totale sur le matériau résulte alors de la superposition de l'onde primaire laser et des ondes diffractées. Il induit implicitement l'excitation d'ondes plasmons en surface. Le résultat du modèle consiste en la détermination des fréquences spatiales de la variation de surface initiale qui subiront un plus ou moins fort taux de croissance. Un facteur d'efficacité est ainsi calculé pour chacune des fréquences et est généralement représenté dans l'espace réciproque  $(k_x, k_y)$ . L'une des forces du modèle réside dans sa capacité remarquable à prédire des structures de longueur d'onde  $\Lambda \simeq \lambda$ ,  $\Lambda \simeq \lambda/\eta$  et  $\Lambda \simeq \lambda/n$ , où  $n$  est l'indice du matériau et  $\eta$  l'indice réel effectif que nous définirons plus exactement plus loin. L'orientation et la dépendance en angle d'incidence  $\theta$  est également correctement décrite. Notons de plus que les modèles électromagnétiques plus complets, basés sur une résolution de type FDTD retrouvent des résultats similaires à cette approche analytique [46]. Néanmoins, si les structures LSFL sont plutôt bien décrites, celles de type HSFL et grooves ne sont pas restituées correctement. Pour cette raison, d'autres hypothèses ont été formulées et d'autres approches alternatives sont à l'étude. Nous pouvons citer par exemple les approches d'auto-organisation, basées sur l'hypothèse que la structuration résulte d'une compétition entre des processus de création d'interface modulée due à l'érosion et d'un lissage dû à la diffusion de matière [47]. La présence des HSFL est parfois interprétée en terme de génération de seconde harmonique [40] ou d'extrapolation du modèle de Sipe [48]. Un modèle de décroissance paramétrique, impliquant l'excitation d'une onde plasma dans le matériau commençant à être ablaté par explosion coulombienne a également été proposé [49]. En volume mais aussi en surface de diélectriques, des structures de périodes  $\Lambda \simeq \lambda/2n$  sont également observées, pouvant trouver une explication dans la génération de deux ondes de surface contre-propagatives, formant une onde stationnaire de période moitié de la longueur d'onde effective dans le milieu [43]. Les grooves trouvent aujourd'hui une explication soit à travers un modèle électromagnétique [50], soit par une hypothèse d'onde capillaire en surface de liquide [51].

A travers les hypothèses pré-citées, il ressort que de nombreuses incertitudes demeurent, liées pour la plupart à la difficulté d'appréhender les mécanismes lors de l'interaction avec un laser ultracourt. Les compétences de la thématique interaction laser-matière dans les phénomènes ultrarapides (animée par R. Stoian), jusque là acquises par les procédés liés à l'ablation, à l'excitation de plasma ou au dépôt de couches minces (F. Garrelie), ont été associées aux compétences plasmoniques internes au laboratoire (F. Pigeon, O. Parriaux) pour saisir l'opportunité de proposer quelques expériences dédiées, présentées ci-après, et ainsi valider les principales hypothèses.

## 3.2 Expériences clefs de la formation de LIPSS sur des métaux

### 3.2.1 Plasmons de surface comme initiateurs d'un dépôt d'énergie inhomogène

Une première série d'expériences a été menée au laboratoire pour identifier l'origine de cette structuration sur les métaux ainsi que le rôle du déséquilibre thermique engendré par les irradiations

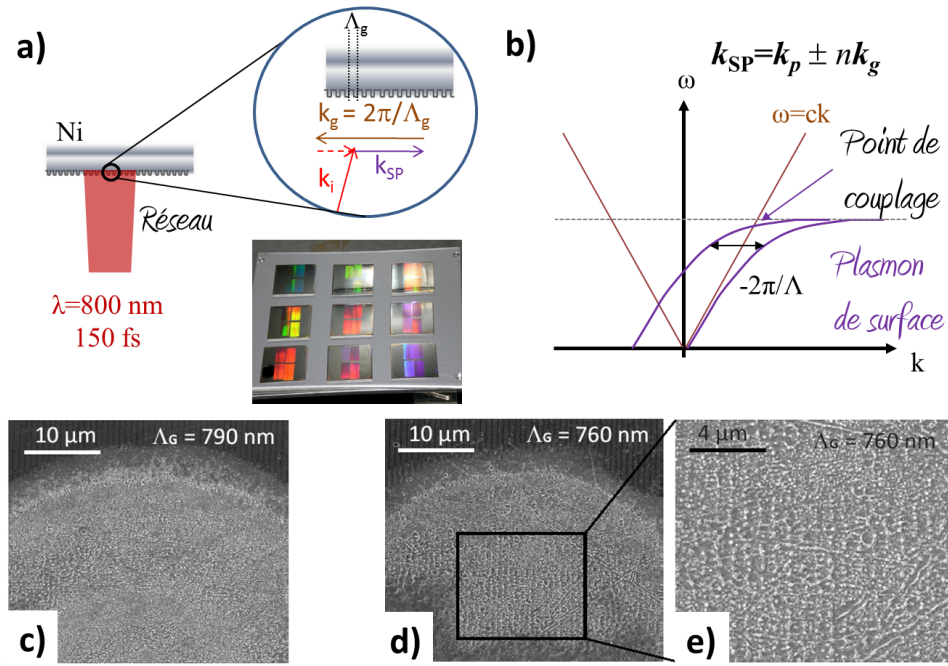


FIGURE 3.3 – a) Géométrie d’irradiation à 1 impulsion de réseaux pré-structurés de différentes périodes à la surface de nickel. La projection du vecteur d’onde incident, le vecteur d’onde du réseau et celui du plasmon sont conservés lors de l’interaction. b) La relation de dispersion du plasmon de surface (en violet) ne permet pas de se coupler avec celle du photon à moins d’impliquer un décalage correspondant au vecteur d’onde de rugosité adéquat (ou celle du réseau). c) A la périodicité de résonance attendue pour le plasmon de surface (792 nm), les LIPSS ne sont pas visibles, à la différence de  $\Lambda_g = 760$  nm pour laquelle la structuration apparaît d), zoomée en e).

ultracourtes. La première d’entre elles a exploité les compétences techniques du LabHC en réalisant des réseaux à la surface d’un échantillon de nickel [1]. Des réseaux avec un pas allant de 440 nm à 800 nm, visibles sur la figure 3.3a), ont ainsi été inscrits grâce à une technologie planaire (interféromètre de type Mach-Zehnder). Ils ont ensuite été irradiés par une impulsion unique de 150 femtosecondes. La profondeur des réseaux ne dépassait pas 10 nm, afin de constituer un précurseur de rugosité pour l’excitation d’un plasmon de surface (Fig. 3.3b). En effet, une condition d’accord de phase doit être réalisée pour le déclenchement de cette résonance de plasmon de surface. Si nous notons  $k_p = k_0 \sin \theta$  la projection du vecteur d’onde laser sur la surface, où  $k_0 = 2\pi/\lambda$  et  $\theta$  est l’angle d’incidence, la condition s’écrit :  $k_{SP} = k_p \pm k_g$  au 1<sup>er</sup> ordre de diffraction avec  $k_{SP}$  le vecteur d’onde du plasmon de surface et  $k_g$  celui du réseau. Dans le cas d’un faisceau incident en incidence normale par rapport à la surface, une résonance est donc attendue lorsque  $k_g = k_{SP}$ .

La recherche d’une résonance en fonction du pas du réseau après irradiation par une impulsion laser unique a permis de déterminer les conditions de rugosité nécessaires à l’initiation du phénomène de structuration périodique. La résonance n’ayant été obtenue qu’en polarisation transverse magnétique et pour une période de réseau bien définie, entre 750 nm et 760 nm, comme le montre la figure 3.3d), l’excitation d’un plasmon de surface a pu être identifiée comme initiateur des LIPSS perpendiculaires à la polarisation et de périodes légèrement inférieures à la longueur d’onde laser.

Ce type d'excitation tend à expliquer la relation observée entre la polarisation et l'orientation de ce type de structures [1]. Néanmoins, la période de résonance observée ne correspondait pas à celle attendue. Celle-ci est déterminée par le rapport de la longueur d'onde laser et de  $\eta$ , partie réelle de l'indice de réfraction effectif à l'interface métal-air [45] :

$$\lambda_{sp} = \frac{\lambda}{\eta}, \text{ où } \eta = \Re \left\{ \left[ \frac{\tilde{n}^2}{\tilde{n}^2 + 1} \right]^{1/2} \right\}. \quad (3.1)$$

A partir des indices froids donnés par Palik [39],  $\tilde{n} = 2.48 + i4.38$ , la résonance aurait dû se produire pour  $\lambda_g = \lambda_{sp} = 792$  nm. Les figures 3.3c)-d)-e) montrent qu'il n'en est rien et que la résonance est décalée vers des périodes inférieures, autour de 750 nm. Ceci nous a laissé supposer que la réponse optique du matériau pour les irradiations était complexe et qu'elle évoluait de manière transitoire au cours de l'irradiation. Cette observation a initié les travaux présentés dans le chapitre précédent, en particulier l'activation plasmonique du tungstène sous irradiation par changement transitoire des indices optiques [5].

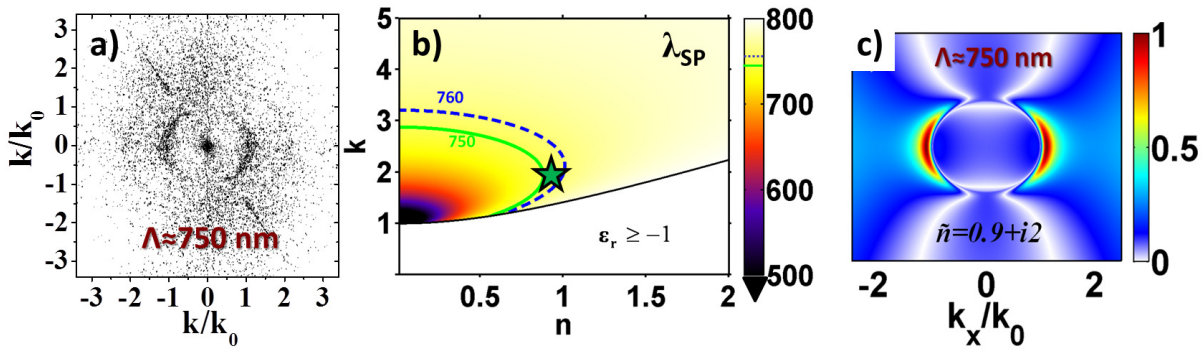


FIGURE 3.4 – a) Transformée de Fourier des LIPSS formées en surface d'un échantillon pré-structuré par un réseau de 750 nm. b) Cartographie dans l'espace d'indices complexes de la valeur du plasmon de surface. Les deux lignes (verte et bleue en tiret) indiquent les iso-périodes à 750 nm et 760 nm, respectivement. L'étoile indique la position de l'indice  $\tilde{n} = 0.9 + 2i$  utilisé pour estimer le facteur d'efficacité de dépôt d'énergie du modèle de Sipe présenté en c).

Les LIPSS formées par une impulsion ont une période similaire à celle du réseau et donc du plasmon de surface supposément excité. La figure 3.4 montre une structuration de période 750 nm. Dans une première approche, nous avons cherché les conditions d'indices optiques permettant de produire un plasmon  $\lambda_{sp} \simeq 750$  nm, comme reporté sur la figure 3.4b). A partir d'une des valeurs possibles de  $\tilde{n}$  excité, nous avons effectué un calcul électromagnétique basé sur le modèle de Sipe. Le résultat d'efficacité sélective de dépôt d'énergie en fonction des fréquences, présenté sur la figure 3.4c), montre un très bon accord avec la transformée de Fourier expérimentale, corroborant cette hypothèse d'excitation de plasmon de surface [52]. Les indices optiques du métal permettant de telles longueurs d'onde de plasmon sont toutefois très difficiles à atteindre, et nécessitent une forte suppression des transitions optiques interbandes [1]. Qualitativement, de telles modifications

semblent possibles, à la fois dues à un décalage du niveau de Fermi vers les hautes énergies et à un décalage inverse de la bande  $d$  vers les basses énergies à cause de la modification d'écrantage présentée dans le chapitre 2 [26]. De manière plus précise, les premières évaluations effectuées par calcul de type Kubo-Greenwood ne donnent pas de tels changements. Le Fermi smearing a tendance à adoucir l'effet du décalage du haut de la bande  $d$  et du niveau de Fermi en étalant la population des électrons dans la densité d'états, atténuant grandement les effets de ce décalage. D'autres calculs sont toutefois en cours et une étude plus poussée sera proposée en perspective de ce mémoire (cf chapitre 6). Enfin, de nouveaux travaux en prolongement de celui-ci sont en cours de réalisation dans le cadre du projet ANR DYLISS, menés par L. Neagu, post-doctorat que j'ai supervisé 4 mois en 2013/2014. Ils ont pour but d'identifier les structures apparaissant à des périodes plus petites que les structures classiques, inférieures à 500 nm mais parallèles à la polarisation du laser. Cette étude est couplée à une mesure de réflectivité angulaire sur un réseau de pas fixe, afin d'identifier le couplage optimal d'une seconde résonance plus délicate à interpréter. De nouvelles simulations de dynamique moléculaire sont en cours pour compléter la compréhension des phénomènes observés expérimentalement sur le nickel, et coupler ainsi les résultats plasmoniques en réflectivité à une modification transitoire de la structure de bande, ce qui serait un résultat original à fort impact dans la communauté.

#### 3.2.2 Diffusion en profondeur de l'énergie et gradients longitudinaux

Une seconde expérience consacrée à la relaxation de l'énergie dans les métaux a été réalisée peu après, également dans le cadre de la thèse de M. Bounhalli et dont les résultats ont été publiés en 2012 [2]. Elle avait pour objet la mesure de l'amplitude des structures en fonction du métal considéré. Dans ce deuxième type d'expérience, l'étape d'excitation électromagnétique et la question de la périodicité sont mises de côté pour se focaliser sur la phase de croissance, perpendiculaire à l'interface. Dans cette expérience, nous avons irradié des cibles de ruthénium, tungstène, nickel et cuivre par 50 impulsions de 150 fs. Ces matériaux ont été choisis pour les différences de valeur et de dépendance en température électronique du coefficient de couplage électron-phonon  $\gamma_{e-ph}$ , sachant que  $\gamma_{e-ph}^{Ru} > \gamma_{e-ph}^W > \gamma_{e-ph}^{Ni} > \gamma_{e-ph}^{Cu}$  [36]. Sur la figure 3.5a), il apparaît que plus ce coefficient est important, plus l'amplitude des LIPSS est importante. L'analyse en fonction de la fluence locale montre également que lorsque  $\gamma_{e-ph}$  décroît avec  $T_e$ , comme dans le cas du nickel, l'amplitude diminue avec l'excitation, contrairement aux autres matériaux. Le coefficient de couplage, directement lié aux fréquences de collisions électron-phonon, limite le temps de diffusion électronique dans le cadre du modèle à deux températures. Il n'est donc pas possible de séparer le rôle de la durée de non-équilibre électron-phonon de celui d'une plus ou moins grande diffusion thermique électronique, d'autant plus que les matériaux possédant un coefficient  $\gamma_{e-ph}$  faible, comme le cuivre ou l'or, sont dotés d'une conductivité thermique élevée. Nous avons donc corrélé nos observations avec un paramètre physiquement plus pertinent qui est la longueur de confinement de l'énergie en surface  $L_c$ , représenté sur la figure 3.5b).  $L_c$  est définie par la longueur caractéristique de diffusion

thermique au terme de laquelle le matériau atteint la température de fusion  $T_m$  en surface :

$$L_c = \left( \frac{128}{\pi} \right)^{1/8} \left( \frac{C_i}{A_e T_m} \right)^{1/4} \left( \frac{K}{\gamma_{e-ph}} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

où  $C_i$  est la capacité ionique,  $A_e = C_e/T_e$  le coefficient de linéarité de la capacité électronique et  $K$  la conductivité thermique. Il apparaît clairement que le confinement de l'énergie en surface ( $L_c$  faible) correspond à un contraste élevé. Ce confinement reflète une diffusion thermique électronique plus ou moins importante suivant le matériau considéré. En effet, suite au déséquilibre engendré, les matériaux possédant un fort coefficient de couplage électron-phonon comme le ruthénium ou le tungstène ne permettent pas une propagation de l'énergie en profondeur. Au contraire, les métaux ayant une plus forte conduction thermique électronique, associée à un plus faible coefficient de couplage électron-phonon laissent diffuser la chaleur sur une plus grande profondeur, diminuant ainsi le confinement d'énergie. La distribution finale d'énergie conduit à des gradients de température ou de pression correspondants supposés être à l'origine du plus ou moins grand contraste observé. En effet, l'importance du gradient longitudinal de température doit imposer une plus ou moins grande expansion perpendiculaire à la surface, définissant ainsi la topologie locale après relaxation complète de l'énergie. La morphologie finale obtenue en surface nécessite toutefois une connaissance plus approfondie des mécanismes imposants un flux hydrodynamique de matière sur une échelle de temps ultérieure [52].

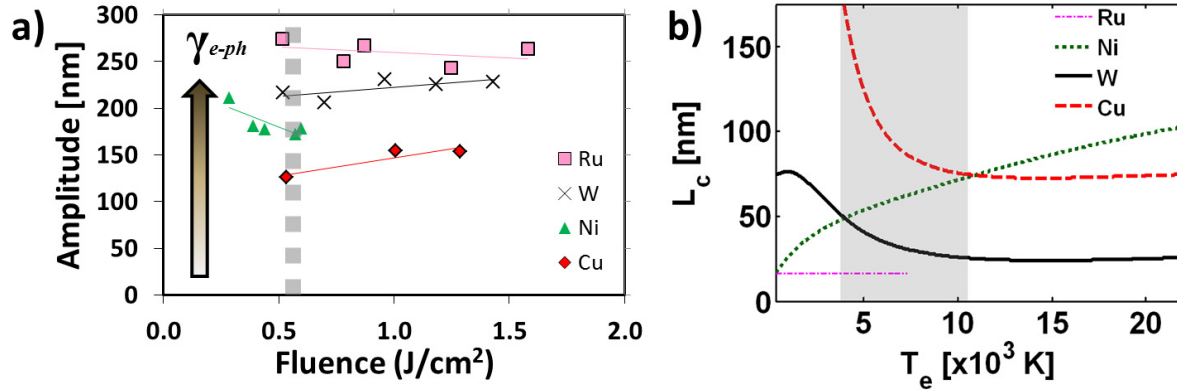


FIGURE 3.5 – a) Evolution mesurée de l'amplitude des LIPSS en fonction de la fluence locale pour différents métaux. Une corrélation est observée avec la valeur et la dépendance de  $\gamma_{e-ph}$  avec  $T_e$ . b) Longueur de confinement de l'énergie en surface des métaux fonction de la température électronique maximale. L'évolution est inverse de celle constatée pour l'amplitude des LIPSS.

Ces mécanismes de déplacement de matière sont aujourd'hui beaucoup moins étudiés que ceux relatifs aux phénomènes optiques. Ils nécessitent des expériences in situ, et si possible en temps réel pour sonder l'état de surface sur des échelles de temps typiques de la croissance. Des expériences de diffraction résolues en temps, de type pompe-sonde, sont actuellement à l'étude, en collaboration avec M. Zamfirescu du laboratoire INFLPR de Bucarest. Ces expériences sont effectuées au LabHC, ainsi qu'en Roumanie, et sont financées dans le cadre du projet DYLISS. Elles seront comparées

à la dynamique de changement de phase solide-liquide et de resolidification de la surface. Ainsi, la sonde ultracourte à 400 nm permettra de suivre le début du signal de diffraction, témoin d'une déformation périodique de la surface. Le temps nécessaire à l'établissement d'une saturation du signal servira de signature au temps effectif de croissance, permettant de définir les mécanismes physiques liés au changement local de topographie. Une baisse de la diffraction dans les premiers instants consécutifs à l'interaction, pourrait également être le signe d'un changement de phase solide-liquide en surface pouvant effacer une partie de la structuration. Enfin, ils répondront en partie aux questions posées par cette expérience sur différents métaux, qui interrogent sur le rôle du feedback [52], d'une impulsion à une autre et d'un matériau à un autre. Dans cette perspective de mieux définir les conditions transitoires thermodynamiques subies par le matériau et aboutissant à sa structuration en surface, nous avons entrepris un travail original d'analyse micro-structurale, développé dans le paragraphe suivant.

### 3.3 Aspects mésoscopiques : influence de l'orientation cristalline

Dans le cadre de la structuration périodique de surface, la caractérisation du matériau irradié a été relativement peu étudiée sur une échelle mésoscopique par la communauté. Quelques travaux ont été menés, notamment sur le silicium par le groupe de H. Haugen de l'université McMaster (Ontario, Canada) et celui de J. Reif à l'université BTU (Cottbus, Allemagne). Peu de travaux avaient été initiés dans ce sens là sur des métaux, alors que de telles caractérisations peuvent se révéler riches en informations sur l'histoire thermodynamique locale subie sur les premiers nanomètres en surface. Le travail de caractérisation de la sous-couche affectée par la formation de nanostructures, pouvant permettre de remonter aux phénomènes et contraintes subies par le matériau en surface a été développé en partenariat avec C. Maurice du Laboratoire Claude Goux de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Ce laboratoire dispose d'un outil et de compétences uniques de diffraction d'électrons rétrodiffusés haute résolution (HR-EBSD) pour visualiser les déformations induites dans des cristaux ayant subis de fortes contraintes. Cette collaboration a été rendue possible grâce au Labex Manutech-SISE et au financement de 30 mois de post-doctorat (X. Sedao sous la direction de F. Garrelie) depuis 2012 sur la mise en évidence des effets thermomécaniques induits par l'action du laser ultrabref.

#### 3.3.1 Distribution de la désorientation cristalline locale

Précédant la formation des structures en surface, nous supposons que l'énergie du laser est déposée et distribuée de manière modulée et inhomogène dans le matériau, initiant des contraintes thermiques locales et/ou des changements de phase transitoires qui peuvent entraîner des modifications micro-structurales. Une première étude approfondie sur les niveaux de rotation du réseau cristallin a tout d'abord été entreprise pour différentes localisations dans la structure formée et la sous-couche associée après une coupe FIB en cross-section détaillée sur la figure 3.6a) [53]. La désorientation locale des plans cristallins est visible sur la figure 3.6b) où la cartographie en fausses couleurs montre une désorientation inhomogène d'environ  $2.5^\circ$  (en vert) allant ponctuellement jusqu'à  $3^\circ$ . L'amplitude des ripples est d'environ 200 nm et nous pouvons constater que l'épaisseur sur



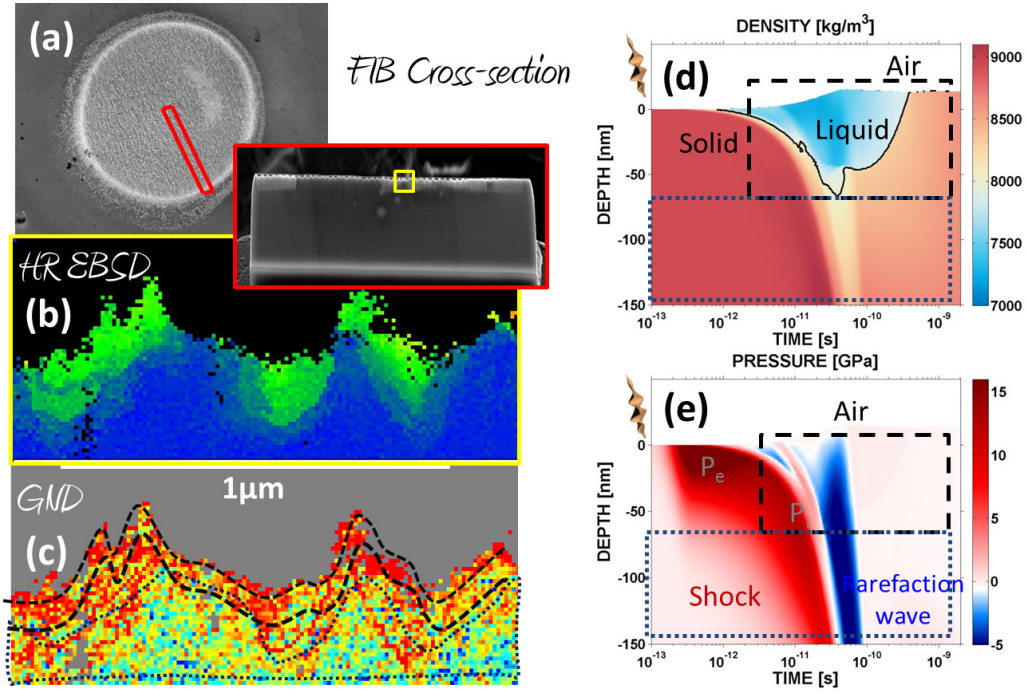


FIGURE 3.6 – a) Réalisation d'une découpe par faisceau d'ions focalisés (FIB) permettant d'accéder à une tranche de LIPSS caractérisée par EBSD haute résolution (b). Une forte désorientation est observée à la fois dans les creux et les bosses. c) Cartographie de densité de dislocations évaluées par la méthode GND. Dans la région d'extrême surface la densité de dislocations est évaluée à  $10^{16} \text{ m}^{-2}$ , pouvant correspondre à la zone de transition liquide/solide estimée par un calcul hydrodynamique de densité (d). Le fond est lui évalué à environ  $10^{15}$  dislocations  $\text{m}^{-2}$ , pouvant être produites par le choc se propageant dans le substrat solide plus en profondeur, présenté en (e).

laquelle ces désorientations sont observables sont du même ordre de grandeur. Une cartographie de densité de dislocations effectuée par la méthode GND (Geometrically Necessary Dislocations) permet d'associer les désorientations observées à une forte densité locale de dislocations (figure 3.6c). Cette densité décroît lorsque l'on pénètre plus en profondeur dans le matériau. Une fine couche en surface d'environ 50 nm laisse apparaître des densités de dislocations estimées à  $10^{16} \text{ m}^{-2}$ . Nous les associons à la zone de changement de phase solide-liquide subie par la surface du matériau, déterminée par un calcul hydrodynamique ESTHER sur le nickel, présenté sur la figure 3.6d). Le fond de la sous-couche, entourée en pointillés sur la figure 3.6c), présente une densité de dislocations plus de 10 fois inférieure, pouvant être corrélée à la zone située sous la couche d'extrême surface et subissant l'intense formation de l'onde de choc et de détente de plusieurs GPa, comme nous le voyons sur la figure 3.6e). Les défauts observés peuvent donc être imputables à des changements de phase ainsi qu'à des contraintes élevées plus en profondeur. L'estimation des niveaux de dislocation permet de corréliser les « défauts mesurés » à la topologie observée, sans toutefois préciser l'origine de ces défauts et plusieurs autres pistes pourraient être avancées, en dehors de celles discutées. En effet, la présence d'une fine couche de nickel amorphe en surface pourrait, par exemple, entraîner la plus forte concentration de défauts observés. Nous rediscuterons de la poursuite de ces travaux dans le dernier chapitre du mémoire.

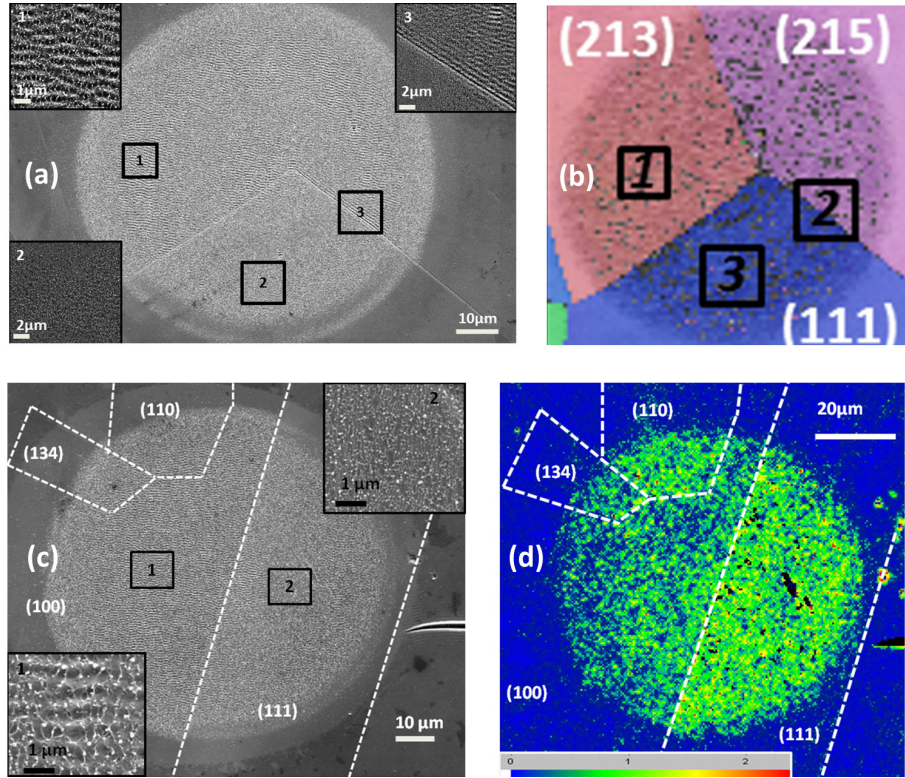


FIGURE 3.7 – a) Image d'électrons secondaires d'un site irradié par 20 impulsions laser à  $0.3 \text{ J cm}^{-2}$ . b) Cartographie EBSD où la couleur dépend de l'orientation cristalline par rapport à la normale à la surface. Les indices correspondant aux plans cristallins sont indiqués. Chaque région numérotée est visible dans les inserts de la figure de gauche. c) Image d'électrons secondaires d'un site irradié par 18 impulsions laser à  $0.38 \text{ J cm}^{-2}$ . d) Cartographie de désorientation locale par EBSD indiquant une plus grande distorsion des plans (111) du cristal. c-d) illustrent clairement la compétition entre la formation des LIPSS et l'accumulation de défauts.

#### 3.3.2 Dépendance de l'orientation cristalline et formations de défauts

Une seconde étude sur l'effet de l'orientation cristalline du matériau irradié sur la formation des LIPSS pour les échantillons polycristallins de nickel a récemment été publiée [54]. Ce travail original permet d'expliquer l'inhomogénéité de la formation des structures à la surface d'un métal irradié par un faible nombre d'impulsions. Cette formation localement non uniforme est attribuable aux réponses singulières des différentes orientations cristallines présentes en surface. La figure 3.7 rassemble quelques résultats obtenus dans ce travail où la comparaison des images MEB (a) et EBSD (b) prises sur le même échantillon de nickel irradié montre clairement une disparité de la structuration dépendante du grain considéré. La partie basse de l'impact laser correspond à un cristal orienté (111) alors que les deux autres grains présentent des plans orientés (213) et (215). Trois zones particulières ont été grossies pour observer la présence ou non de LIPSS, dans les grains ou au voisinage d'un joint de grains. Ce résultat indique une forte dépendance dans l'orientation cristalline, le plan orienté (111) apparaissant moins favorable que les autres pour la formation de LIPSS à sa surface. La figure 3.7c) montre des résultats renforçant cette observation



sur un autre impact présentant des plans cristallins de directions orthogonales à (111), soit (100) et (110). Cet impact a été analysé par HR-EBSD (Figure 3.7d), dévoilant ainsi une désorientation plus marquée pour (111) que pour les autres plans. Ceci signifie que les défauts formés sont plus importants pour ce plan que pour les autres plans. En d'autres termes, une compétition semble se jouer entre l'énergie laser absorbée convertie sous forme de défauts cristallins ou sous la forme d'une structuration périodique en surface, potentiellement possible lorsqu'un changement de phase solide-liquide intervient. Les conclusions de ce travail sont pour l'instant spéculatives mais nous pouvons imaginer que le plan (111), qui est celui le plus difficile à fondre puisque plus dense (sa température de fusion est proche de celle du bulk), reste solide, accommodant et piégeant alors ses défauts après chaque impulsion laser. A l'inverse, lorsque les deux plans (100) et (110) dépassent le seuil de fusion en surface, supposé être plus bas de plusieurs centaines de Kelvin pour les premières couches atomiques [55], un écoulement de matière est possible et la structuration s'organise. La densité supérieure de défauts observée pour le plan cristallin (111) a récemment été attribuée en partie à la formation de macles. Cette formation peut se produire, soit sous l'effet de pressions très élevées, soit lors d'une resolidification. Le sens privilégié des gradients de pression ne permet pas le maclage de plans (111), diminuant la validité de la première hypothèse. La seconde, liée à une resolidification est également soumise à caution, sachant que ces défauts sont créés également en grande proportion à basses fluences également, n'impliquant pas, a priori, de changement de phase.

De nouveaux travaux sont actuellement à l'étude sur des monocristaux, afin de caractériser en décomposant plus précisément la réponse inhomogène de l'état initial d'une surface standard polycristalline. L'analyse de telles structures par HR-EBSD permettra ainsi de cartographier la déformation du réseau cristallin pour chacune des orientations, en sondant et quantifiant l'anisotropie de la photo-excitation et de la réponse du matériau. Ces analyses sont en cours et révèlent la difficulté à imaginer un scénario adéquat, sachant que les résultats dépendent de la fluence, du nombre d'impulsions, de l'état de surface initial, des effets cumulatifs, et finalement de l'orientation cristalline. La caractérisation de ces modifications périodiques devrait toutefois permettre d'apporter de nouvelles stratégies d'optimisation de la qualité des propriétés tribologiques ou optiques sur des matériaux polycristallins où l'uniformité du traitement laser est important.

### **3.4 Scénario capillaire et déclenchements d'instabilités en surface**

Pour compléter notre compréhension des phénomènes induits en surface d'un métal irradié, et parce qu'une vision purement électromagnétique du dépôt d'énergie ne suffit pas à expliquer la croissance observée, une étape ultérieure impliquant un mouvement de matière sous forme liquide fait partie des études en cours. Une analyse théorique des phénomènes couplés a été entreprise en collaboration avec P. Brunet du Laboratoire Matière et Systèmes Complexes de l'université Paris XIII, d'abord en évaluant les temps caractéristiques des différents effets, puis plus précisément par une analyse de stabilité linéaire de la surface libre, et enfin par un modèle unidimensionnel intégrant les effets plasmoniques, thermiques et hydrodynamiques [52, 56]. Nous avons pu ainsi montrer que les temps caractéristiques de certains effets pouvant déstabiliser la couche fluide transitoire sont inférieurs au temps de resolidification. Les effets plasmoniques entraînent une structuration

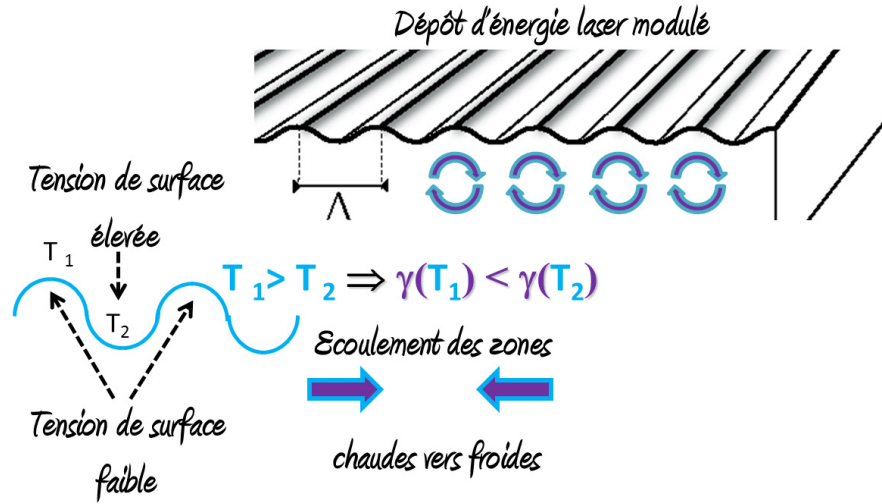


FIGURE 3.8 – Illustration d'un écoulement de fluide par effet Marangoni des zones chaudes vers les zones froides, initié par un dépôt d'énergie laser modulé.

spatiale du champ de température aux tout premiers instants après l'impulsion, ainsi qu'une pression impulsionnelle globale pouvant donner lieu à une forte accélération transverse de l'interface [23]. Les effets hydrodynamiques sont essentiellement liés à la dynamique de la surface libre d'une couche liquide mince traitée dans l'approximation faible pente (lubrification). La dépendance de la tension de surface avec la température est supposée conduire à des flux de matière de type Marangoni avec un temps caractéristique  $\tau_m$  s'écrivant :

$$\tau_m \simeq \frac{1}{4} \left| \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|^{-1} \frac{\eta \Lambda^2}{h_m \Delta T}, \quad (3.3)$$

où  $h_m$  est l'épaisseur du nickel liquide,  $\sigma$  sa tension de surface,  $\eta$  la viscosité dynamique,  $\Lambda$  la période de la modulation en température et  $\Delta T$  le surchauffage au sein de cette modulation. Nous avons pu estimer que  $\tau_m \simeq 18$  ns et que l'accumulation d'une vingtaine d'impulsions était nécessaire pour modifier la topographie d'un métal en conséquence, étant donnée la faible durée de vie de la couche liquide, estimée à moins de 1 ns [52].

La seconde étude plus complète mais non terminée, a consisté à analyser la stabilité linéaire de la surface libre en prenant en compte les effets de viscosité, de capillarité et de pression due aux effets de courbure. Ces effets font apparaître des termes dérivatifs spatiaux d'ordre 2 à 4 dans l'équation différentielle régissant la dynamique spatio-temporelle de la hauteur de la couche fluide, ce qui nous a amené à considérer l'équation dite de Kuramoto-Sivashinsky, couramment utilisée dans divers modèles de croissance d'interface et d'états chaotiques, comme ceux envisagés dans les modèles d'auto-organisation proposés à l'université BTU (Cottbus, Allemagne) [57]. Les résultats obtenus ne nous ont pas permis de faire apparaître un changement de période de la modulation imposée par la température [56]. Celle-ci est le facteur principal de croissance et l'amplitude de modulation de l'énergie électromagnétique définit complètement le rôle des autres processus. La question revient

ainsi à l'existence d'une résonance pour le dépôt d'énergie modulée et sur la proportion d'énergie contenue dans l'excitation de surface de type plasmonique, rejoignant la problématique originale. Pour cette raison, ce sujet est aujourd'hui laissé en suspens, en raison d'un effet capillaire considéré comme moindre vis à vis des effets optiques sur lesquels nous travaillons activement pour expliquer les différentes périodicités des structures observées.

## Chapitre 4

# Produits d’ablation, formation de la plume et excitation en phase plasma

Nothing happens until something moves.

---

ALBERT EINSTEIN

### Sommaire

---

<b>4.1 Mécanismes d’éjection de matière et produits d’ablation . . . . .</b>	<b>68</b>
<b>4.2 Mise en forme temporelle d’impulsions pour l’optimisation . . . . .</b>	<b>71</b>
4.2.1 Expériences à temps de vol . . . . .	71
4.2.2 Contrôle des espèces ioniques via l’émission spectrale . . . . .	71
4.2.3 Modélisation de la formation de nanoparticules . . . . .	72
<b>4.3 Optimisation numérique du chauffage en régime d’ablation . . . . .</b>	<b>74</b>
4.3.1 Une forme temporelle adaptée à chaque régime d’ablation . . . . .	75
4.3.2 Optimisation de l’excitation thermique en phase plasma . . . . .	75

---

*Ce quatrième chapitre rassemble les résultats obtenus autour de l’éjection de matière en surface, préférentiellement sous forme plasma, ayant pour application principale le dépôt de couches minces. Ce travail prolonge la structuration directe réalisée à basses fluences, et est en transition avec le prochain chapitre dédié aux plasmas d’électrons créés en volume de diélectriques. La question fondamentale pour chacune des applications se résume à : « si un état spécifique de la matière est désiré, quelles sont les caractéristiques capables de déterminer l’état requis avec un minimum d’énergie délivrée ? ». Ainsi, l’insertion de boucles adaptatives, basées sur la manipulation d’impulsions du système laser expérimental mais également dans une modélisation numérique de l’interaction, a ouvert une voie naturelle pour la la prédiction de mécanismes non accessibles directement par l’expérience.*

Lors de l’irradiation d’un métal par des impulsions laser ultracourtes, nous avons vu au cours du premier chapitre que l’énergie était confinée temporellement mais aussi spatialement. Ainsi, la matière est éjectée du milieu d’origine avec une très grande précision, ce qui confère au système des qualités indéniables pour de nombreuses applications telles que la micro-structuration de surface, la génération de nanoparticules ou encore un endommagement minimal à des fins spectroscopiques. Pour ce type d’interaction, le chauffage quasi-isochore des électrons libres du solide insufflé une dynamique puissante de destruction du matériau, franchissant des états thermodynamiques de haute densité et à haute température. Pour les métaux ou les diélectriques fortement excités, l’explosion coulombienne est supposée être inhibée par la grande mobilité des électrons dans la bande de conduction, et une approche thermique est privilégiée [58]. A la suite de mon doctorat/post-doctorat plutôt orienté vers les mécanismes liés à l’ablation des matériaux irradiés, j’ai pu apporter au laboratoire mes compétences de modélisation des processus physiques induits lorsque le matériau passe d’un état initialement solide à une phase plasma dense, afin d’interpréter les expériences menées au laboratoire. Grâce au code hydrodynamique d’interaction laser-matière ESTHER du Commissariat à l’Energie Atomique que j’ai étendu au cas des impulsions ultracourtes, nous avons pu appliquer dans un premier temps une approche théorique de l’interaction pour identifier les mécanismes d’éjection de matière. Dans un second temps, la possibilité de manipuler les propriétés laser dans le domaine temporel laisse supposer une forte amélioration potentielle des procédés laser et nous avons utilisé cette approche numérique pour augmenter la synergie entre la lumière et la réponse de la matière.

### 4.1 Mécanismes d’éjection de matière et produits d’ablation

Lors de la simulation de l’irradiation d’un métal par une impulsion laser ultrabrève, nous avons constaté que la transition solide-plasma s’effectuait dans des conditions non conventionnelles en empruntant des chemins thermodynamiques exotiques, liés aux intenses pressions engendrées [11]. En effet, la pression électronique augmente fortement pendant l’impulsion en raison du chauffage isochore du matériau, atteignant ainsi quelques dizaines de GPa en surface. L’énergie transférée des électrons vers les ions provoque la génération de l’onde de choc principale, qui va se propager dans le solide, alors que celle liée aux électrons reste confinée en surface sur un temps bref, de l’ordre de la durée du déséquilibre thermique, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.1a). Le transfert d’énergie des électrons vers les ions, la diffusion de l’énergie plus en profondeur ainsi que l’expansion du matériau en surface constituent des voies distinctes de relaxation des contraintes internes. En fonction de la prépondérance d’un ou d’un autre mécanisme, les propriétés thermodynamiques du matériau suivent des trajectoires thermodynamiques distinctes dans le plan  $(P-\rho)$ . En effet, la matière ablatée en surface du matériau ne franchit pas de transition liquide-gaz puisque les hautes pressions initiées par le déséquilibre sont conservées lors du passage au-delà du point critique, du fait de l’expansion violente après le chauffage isochore. Le point critique est ainsi contourné et la matière liquide se fragmente continûment lors de son expansion pour former un gaz puis un plasma. C’est le mécanisme de « fragmentation » du fluide supercritique, qui s’avère être une spécificité de l’irradiation par impulsions courtes et ultracourtes. Plus en profondeur, le matériau

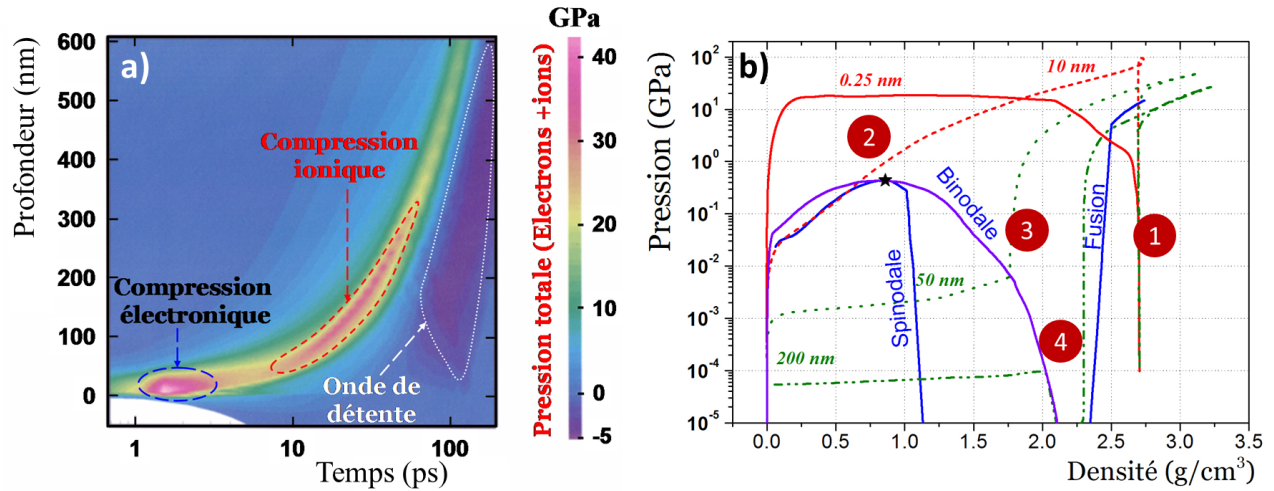


FIGURE 4.1 – a) Simulation de l'évolution du découplage en pression à l'intérieur d'un échantillon de cuivre irradié [23]. La relaxation et en particulier l'onde de détente conditionne les processus d'ablation. b) Chemins thermodynamiques suivis par différentes cellules dans l'aluminium pour différentes profondeurs dans un diagramme ( $P$ - $\rho$ ). L'amplitude et la distribution spatiale du chauffage isochore (1) conditionnent le processus de fragmentation du fluide supercritique (2) ou d'explosion de phase (3). Un piégeage de la matière ablatée sous forme liquide est également possible lorsqu'en profondeur des pressions négatives sont rencontrées au sein du liquide (4).

est pratiquement à l'équilibre électron-ion lors de son expansion et il croise la ligne binodale, marquant le début de la transition de phase liquide-gaz. Dans ce cas, un processus d'« explosion de phase » est favorisé et nous assistons à une décomposition explosive du matériau en un mélange biphasique, de liquide et de vapeur [59]. Une importante proportion des nanoparticules dans le plasma est potentiellement créée lors de cette étape. Néanmoins, la relaxation des fortes contraintes internes, confinées dans une couche liquéfiée sous la surface, provoque également la génération de vide au sein de cette couche. Une couche liquide est ainsi ablatée, résultant de la réflexion de l'onde de détente dans la zone chauffée. Il est supposé que cette couche se décompose rapidement en un ensemble de gouttelettes liquides, contribuant également et en forte proportion pour les impulsions ultracourtes, à la génération de nanoparticules [12, 60]. Les simulations numériques menées nous ont permis de différencier les mécanismes responsables de l'éjection de la matière à la suite de telles impulsions laser [11]. Les irradiations picosecondes génèrent également un processus de fragmentation, qualifié de trivial car l'expansion plus lente permet d'atteindre un équilibre liquide-vapeur, tout en supprimant le processus d'explosion de phase [61]. Enfin, notons que lors du chauffage par une irradiation laser nanoseconde, les chemins thermodynamiques ont tendance à suivre la ligne binodale avant de subir un processus de vaporisation. La mise en forme temporelle des irradiations laser ultrabrèves entre 100 fs et quelques dizaines de ps donne alors l'opportunité de contrôler les mécanismes d'ablation ainsi que le degré d'excitation des produits éjectés. Plusieurs expériences spécifiques ont été menées en phase plasma, comme celles décrites ci-après.

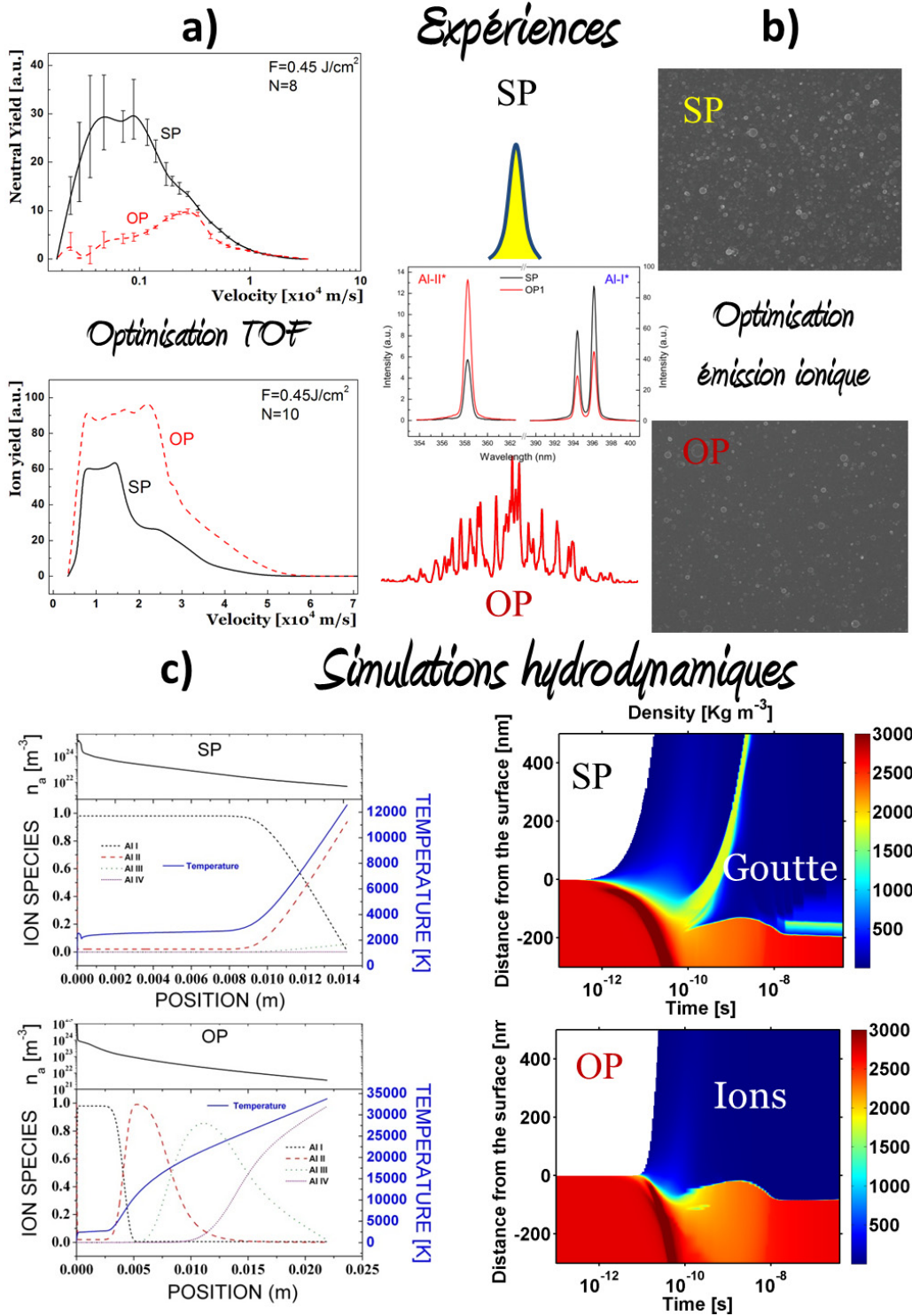


FIGURE 4.2 – a) Résultats d'optimisation lors d'expériences par analyse TOF des ions Al, jouant sur la mise en forme temporelle d'impulsions et b) par contrôle de l'émission spectroscopique, en optimisant le signal Al-II/Al-I. Les conséquences sur la diminution de la quantité de nanoparticules déposées sur le substrat sont clairement visibles pour l'impulsion optimisée (OP), comparée à l'impulsion ultracourte (SP). c) Ensemble de résultats de simulations hydrodynamiques, validant l'augmentation de l'ionisation des ions pour (OP), et montrant l'éjection d'une couche à la densité liquide, en surface du métal irradié par l'impulsion SP. Cette observation a été corrélée avec l'accroissement de la densité de nanoparticules dans le plasma.

## 4.2 Mise en forme temporelle d'impulsions pour l'optimisation

### 4.2.1 Expériences à temps de vol

La première expérience d'optimisation en phase plasma est le fruit d'une collaboration avec le Max Born Institute de Berlin, en réponse au questionnement sur le comportement « linéaire » des métaux. En effet, contrairement aux diélectriques, les métaux ne sont pas censés présenter de non-linéarités lors de la sollicitation électromagnétique en phase solide, et une mise en forme temporelle de l'impulsion est supposée pouvoir optimiser le dépôt d'énergie lors des transitions de phase. Dans ce contexte, une durée optimale d'impulsion, produisant le couplage le plus efficace pour générer des ions dans le plasma d'ablation, a été recherchée pour les potentialités de ce contrôle de dépôt d'énergie. Le taux d'ions et celui de particules neutres émises lors de l'irradiation d'une cible ont été détectés dans le cas d'une impulsion gaussienne standard de 180 femtosecondes et pour le cas d'une impulsion plus longue, d'une dizaine de picosecondes, optimisée grâce à un algorithme génétique maximisant l'émission d'ions [62]. Le détecteur utilisé était un spectromètre de masse à temps de vol (TOF), avec un axe de détection normal à la surface de l'échantillon. La distribution en vitesses des particules émises a également été mesurée dans les deux cas. Les résultats, présentés sur la figure 4.2a), ont été directement comparés aux calculs de la température et de la densité du matériau atteintes par le gaz ou le plasma se détendant à l'avant de l'échantillon. Une corrélation est ainsi apparue entre la proportion d'ions émis et le degré de chauffage du matériau, au delà de la température critique, correspondant à un fluide supercritique. L'analyse a permis également de relier le taux de particules neutres à la quantité de liquide éjectée au sein de la cible. Les différentes impulsions envisagées ont permis d'identifier finement les conditions optimales de couplage de l'énergie laser avec le plasma dense [62]. Une meilleure compréhension du rôle des deux mécanismes antagonistes d'ablation que sont la fragmentation et l'explosion de phase couplés à l'éjection de la goutte liquide nous a permis d'identifier la nature (ions ou neutres) des produits d'ablation, en fonction du dépôt initial d'énergie.

### 4.2.2 Contrôle des espèces ioniques via l'émission spectrale

Les premiers résultats obtenus sur l'optimisation de la phase plasma ont initié un second plan d'expériences, réalisées en collaboration avec le projet « Pulsed Laser Deposition » porté par F. Garrelie. Parmi les objectifs de ce projet, l'analyse et la manipulation des ions émis à des fins de contrôle du dépôt de couche mince, tiennent une place prépondérante. Ainsi, la thèse de M. Guillermin (dirigée par F. Garrelie et E. Audouard), à laquelle j'ai pu contribuer dès mon arrivée au laboratoire, était dédiée à l'étude du panache d'ablation laser pour l'optimisation des procédés.

Une attention particulière a été portée à l'influence de la mise en forme temporelle de l'impulsion sur le dépôt de couches minces, et plusieurs types d'optimisation de l'excitation du plasma ont été réalisées sur l'aluminium et sur le laiton [12, 63]. Pour ces expériences, un diagnostic in situ se basait sur une mesure spectroscopique de l'émission optique du plasma, en particulier sur l'optimisation de quelques raies d'émission Al-II par rapport aux raies Al-I pour une fluence laser de l'ordre de  $\simeq 5 \text{ J cm}^{-2}$ . L'utilisation d'impulsions laser étirées sur une dizaine de picosecondes



ou de double-impulsions de délai variable ont montré que ce type d’impulsion laser plus longue engendrait une augmentation de la fraction ionisée et du chauffage de la matière éjectée au détriment de la quantité de neutres, rejoignant ainsi les résultats de l’expérience précédente, réalisée à une fluence moindre ( $< 1 \text{ J cm}^{-2}$ ). Des conséquences en terme de dépôt de couche mince sont clairement visibles sur la figure 4.2b), où un grand nombre de particules apparaît sur les dépôts réalisés avec des impulsions ultracourtes. Des simulations numériques hydrodynamiques nous ont permis de suivre le profil spatial de la densité du matériau en fonction du temps avec pour finalité l’interprétation de ces expériences d’optimisation du dépôt de couche mince par panache plasma. Les résultats sont synthétisés sur la figure 4.2c). Nous avons constaté que le couplage énergétique était plus efficace pour les impulsions s’étalant sur une dizaine de picosecondes, avec une distribution des espèces ionisées suivant les profils spatiaux de température et de densité de plasma. Ainsi, les espèces les plus ionisées sont situées en front de plasma et les neutres dans le cœur du plasma. Pour les densités considérées sur les échelles de temps de la détection spectroscopique (100-400 ns), nous avons vérifié que les mécanismes de séparation de charge n’avaient pas le temps de se mettre en place. L’efficacité relative d’émission de chacune des espèces dépend alors principalement des conditions thermodynamiques complexes, engendrées par le couplage énergétique avec la séquence laser optimisée, et modifiée par les processus de relaxation consécutifs. Nous avons par ailleurs constaté que plus en profondeur, et pour les impulsions laser les plus courtes uniquement, la relaxation des fortes pressions induites par le dépôt énergétique conduisait à la formation d’une couche de liquide se détendant et pouvant être le siège d’instabilités hydrodynamiques. En particulier, nous avons fait l’hypothèse d’instabilités Rayleigh-Taylor qui pourraient décomposer ces gouttelettes liquides en un ensemble de clusters pouvant être à l’origine de la plus grande quantité de nanoparticules déposées sur les substrats [12]. Enfin, il est également possible de définir un couplage optimal en fonction du délai entre deux impulsions courtes afin d’augmenter l’émission spectroscopique du plasma. Lors de la thèse de F. Bourquard (dirigée par F. Garrelie et C. Donnet), et pour le cas de l’aluminium, nous avons effectué une étude systématique de la quantité relative d’émission des Al-II comparée aux neutres, en fonction du délai entre deux impulsions [10]. Le temps nécessaire à la formation d’un plasma optiquement épais en surface, soit environ 9 ps, s’est révélé être le délai optimal entre deux impulsions ultracourtes. Une saturation de l’émission est ensuite observée pour des délais plus importants, l’absorption s’effectuant alors dans des couches plus internes du plasma.

### 4.2.3 Modélisation de la formation de nanoparticules

Dans les travaux précédents, nous avons suivi une approche simple, basée sur des résultats de calcul d’expansion plasma à une dimension (longitudinale). Pourtant, la formation des nanoparticules au sein du plasma d’ablation nécessite une description complexe et multi-dimensionnelle des phénomènes de nucléation et de coalescence [64]. Une thèse est aujourd’hui en cours pour étudier numériquement leur génération dans le contexte plus général de décharge plasma de type « spark » pour le projet européen BUONAPART-E. Ce travail, mené par A. Voloshko, sous la direction de T. Itina et moi-même, s’intéresse aux différents modèles de formation existants aujourd’hui dans la littérature, que ce soit pour les plasmas de décharge ou ceux créés par laser [65].

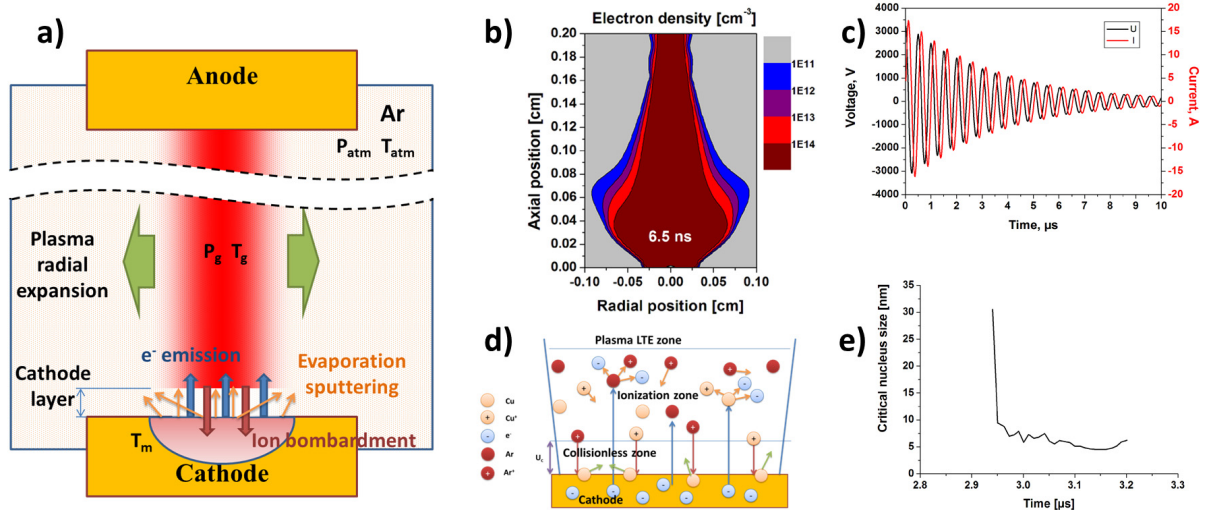


FIGURE 4.3 – a) Schéma de principe d'une décharge plasma de type « Spark », avec expansion de la colonne plasma. b) Oscillation de la tension et du courant durant la décharge. c) Calcul de densité électronique lors d'une décharge plasma par résolution d'un système de dérive-diffusion. d) Processus proche de la cathode, engendrant de mécanisme de pulvérisation en surface (sputtering). e) Evolution du rayon du noyau critique pour lequel un cluster devient stable.

Dans le cas d'un plasma de décharge apparaissant lorsqu'une tension est appliquée entre deux électrodes métalliques (cf Fig. 4.3a), il est possible de former des nanoparticules en grande quantité, à condition que la dynamique ainsi que les niveaux de température et de densité soient adéquates. Lorsque la tension est suffisante, quelques électrons sont accélérés dans le champ électrique, ionisant quelques atomes sur leur chemin vers l'anode. Lorsqu'ils atteignent l'anode, le champ électrique est localement amplifié par cette séparation des charges positives et négatives en front de propagation, et l'ionisation du gaz ambiant devient plus efficace. Cette étape est modélisable par un système de dérive-diffusion couplé à l'équation de Poisson, permettant de suivre le courant de décharge (Fig. 4.3b). Lorsque celui-ci atteint l'électrode opposée, l'émission d'électrons augmente drastiquement, et une colonne conductrice de plasma se forme. A partir de cet instant, un circuit de décharge apparaît, oscillant dans le temps, équivalent à celui d'un circuit RLC, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.3c). Au niveau de la surface de la cathode, la matière est ablatée par effet Joule (évaporation thermique), mais surtout par pulvérisation (sputtering) de la surface. Celle-ci est associée à la forte chute de tension proche de la surface, créant une zone où les ions ont une énergie cinétique leur permettant de briser les liaisons des atomes de surface, et de les libérer (Fig. 4.3d). Au sein de la colonne de plasma, modélisée par les équations de Navier-Stokes, couplées à la diffusion thermique [65], des nanoparticules peuvent se former par condensation. Celles-ci proviennent de la nucléation homogène de noyau liquide au sein d'une phase gazeuse super-saturée. Des conditions sélectives en taille existent [64], la stabilité étant atteinte seulement si les forces de cohésion sont suffisantes pour la maintenir. Le critère classique de taille critique  $r_c$ , dont l'évolution temporelle est visible sur la figure 4.3e) s'écrit comme  $r_c = \frac{2\sigma\omega}{k_B T \theta}$  où  $\sigma$  est la tension de surface,  $\omega$  le volume de liquide par atome,

$T$  la température et  $\theta$  le coefficient de super-saturation. De nouvelles étapes dans la modélisation sont encore nécessaires pour compléter la vision d'ensemble, et donner un caractère plus quantitatif à la formation des nanoparticules. Notamment une description des phases ultérieures de coalescence et d'agglomération des nanoparticules est indispensable pour avoir une estimation plus précise de la quantité de nanoparticules métalliques synthétisées lors d'une décharge spark. Une comparaison avec les expériences d'ablation laser sera également réalisée par A. Voloshko et elle devrait compléter l'étude actuelle, une fois que les dernières étapes seront prises en compte dans la modélisation.

### 4.3 Optimisation numérique du chauffage en régime d'ablation

L'approche classique que nous avons suivie consistait à étudier les processus physiques engendrés par une séquence d'irradiation bien définie. De nouvelles situations ont émergé, apportant un appui théorique aux applications. Cependant, un nouveau défi peut être dicté par une perspective inverse : si un état spécifique de la matière est désiré, quelles sont les caractéristiques capables de déterminer l'état requis avec un minimum d'énergie délivrée ? En parallèle de ce travail d'accompagnement et d'interprétation des expériences, nous avons cherché à prédire les conditions d'irradiation conduisant à des états thermodynamiques exotiques du matériau ou qui organisent la dé-structuration séquentielle du matériau. L'insertion de modèles hydrodynamiques dans une boucle adaptative ouvre une voie prospective d'optimisation temporelle de la séquence d'irradiation [3, 66]. Ce type d'approche, s'accordant à optimiser numériquement les effets d'une irradiation laser, est schématisé sur la figure 4.4.

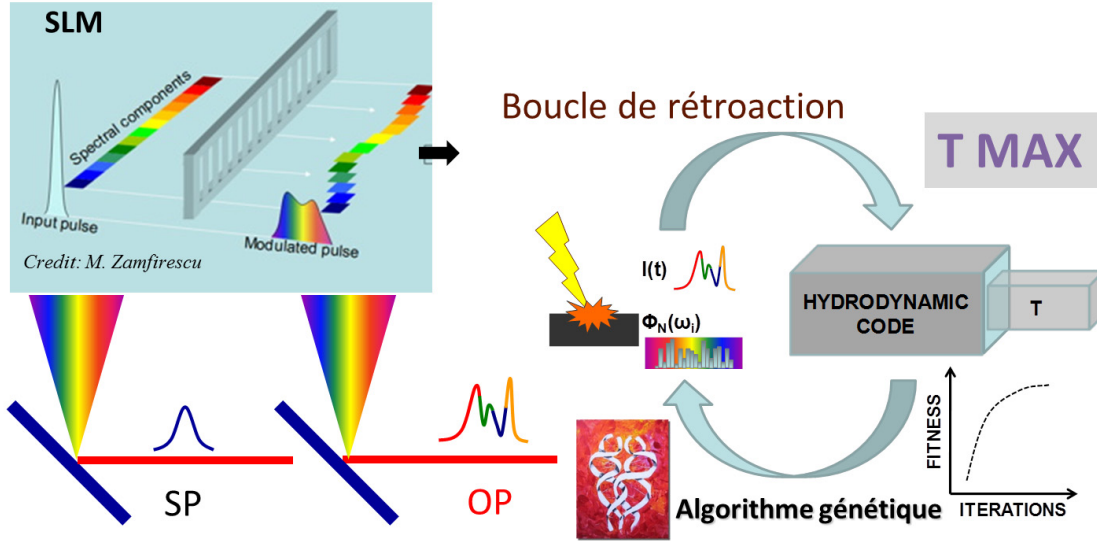


FIGURE 4.4 – Boucle de rétroaction appliquée au code hydrodynamique d'interaction ESTHER.

En optimisant la réponse du matériau sous la contrainte du flux d'énergie laser, celle-ci peut être pilotée le long de voies d'excitation et de relaxation jusqu'à un état désiré, avec pour conséquences un contrôle précis des mécanismes d'ablation et des produits résultants. Une manipulation temporelle adaptée peut donc orienter les efforts théoriques et expérimentaux vers le contrôle et

la compréhension des processus induits en faisant interagir la matière avec des champs lasers temporellement structurés. Le schéma d’optimisation suivi était basé sur un algorithme génétique, qui nous a permis de rechercher la solution optimale parmi un large espace de paramètres. Sur la base de la procédure expérimentale, une stratégie évolutionnaire tout numérique a débuté en 2010 avec le code ESTHER. Les paramètres optimisés se sont principalement concentrés sur la température maximale de surface et sur les voies d’optimisation et de relaxation de l’énergie absorbée en fonction de la séquence temporelle laser.

#### 4.3.1 Une forme temporelle adaptée à chaque régime d’ablation

Le paramètre d’ajustement (fitness) pour la procédure d’optimisation a été fixé à la température maximale atteinte au cours d’une simulation d’irradiation d’un échantillon d’aluminium, à l’incidence normale. La résolution spectrale des systèmes actuels de modulateur spatial de lumière (SLM) est typiquement de 0.05 nm, permettant d’étendre la fenêtre temporelle des impulsions jusqu’à 42 ps. Les résultats obtenus après irradiation par des séquences d’impulsions sur cette échelle temporelle sont alors comparés à la température atteinte par une impulsion courte de 150 fs (SP) [66]. Afin d’identifier les facteurs clefs d’augmentation du niveau de température à une fluence fixée, la figure 4.5 donne un aperçu des formes temporelles permettant de maximiser (cas OPM) ou de minimiser (cas OPm) les températures maximales atteintes. Nous pouvons constater que puisque les impulsions courtes ne produisent pas de gradients de densité aux niveaux de fluences considérés, elles sont les plus adaptées pour un dépôt d’énergie efficace au seuil d’ablation ( $\simeq 0.35 \text{ J cm}^{-2}$ ), mais également les moins bien adaptées lorsqu’un plasma est créé en surface (figures 4.5c et h). Il est toutefois possible de converger vers des formes temporelles présentant plusieurs pics sur une échelle de 1 à 5 picosecondes comme le montrent les figures 4.5b,d,f), qui minimisent encore plus la température, en réponse à la dynamique de changement de phase solide-liquide, en limitant les interactions électron-électron favorables à l’absorption [15, 66]. Pour les fluences plus élevées, supérieures au seuil d’ablation, une longue enveloppe sur toute la fenêtre temporelle accessible s’avère être l’impulsion optimale (figure 4.5e). Pour des fluences encore supérieures, un pic en fin de séquence de l’impulsion permet d’accroître encore la température finale (figures 4.5g et i). Ce type de forme temporelle est reproductible sur une large gamme de fluences, typique d’un comportement universel, comme discuté ci-après.

#### 4.3.2 Optimisation de l’excitation thermique en phase plasma

Pour des niveaux d’intensité correspondant à l’ablation de la surface sous forme de plasma, l’impulsion laser optimale sur laquelle la boucle adaptative a convergé systématiquement consiste en une longue enveloppe de quelques dizaines de picosecondes, sur la totalité de la fenêtre temporelle accessible. Cette enveloppe prend la forme d’une succession de pics relativement faibles comme nous le voyons sur la figure 4.6a) et nous avons vérifié qu’aucun n’avait vraiment d’influence dans les 30 premières picosecondes. Un chauffage régulier et continu donnerait un résultat final pratiquement similaire et nous n’envisageons pas de dépendance particulière en fonction du métal considéré. Pour ce cas effectué sur l’aluminium, la température maximale était alors de l’ordre de 55000 K,

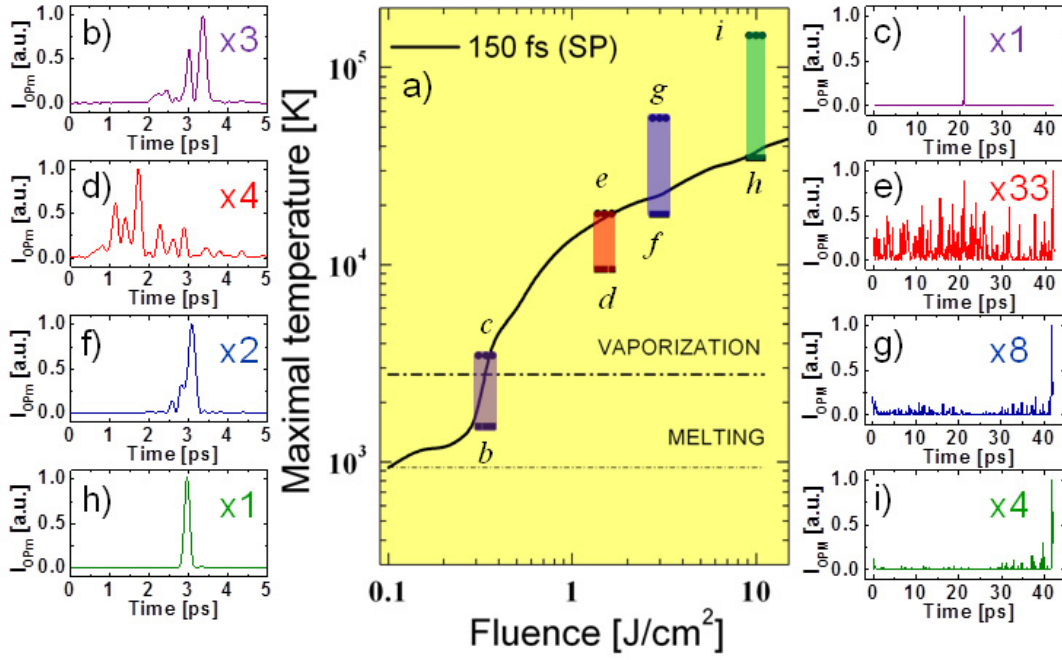


FIGURE 4.5 – a) Résultats de simulation du maximum de température ionique atteinte après une irradiation laser ultracourte (SP) en fonction de la fluence incidente. Les rectangles marquent les différents domaines d’optimisation. (Gauche) Distribution temporelle d’intensité de l’impulsion minimisant la température maximale ( $I_{OPm}$ ) pour b)  $F = F_{th} = 0.34 \text{ J/cm}^2$ , d)  $F = 1.5 \text{ J/cm}^2$ , f)  $F = 3 \text{ J/cm}^2$  et h)  $F = 10 \text{ J/cm}^2$ . (Droite) Distribution temporelle d’intensité de l’impulsion maximisant la température maximale ( $I_{OPM}$ ) pour (c)  $F = F_{th} = 0.34 \text{ J/cm}^2$ , e)  $F = 1.5 \text{ J/cm}^2$ , g)  $F = 3 \text{ J/cm}^2$  et i)  $F = 10 \text{ J/cm}^2$ .

soit environ 2.5 fois plus qu’une impulsion courte de 150 fs. Quelques essais supplémentaires nous ont montré que si l’enveloppe pouvait dépasser 40 ps, le chauffage était encore amélioré, mais l’étude présentée s’est restreinte à une configuration expérimentalement réalisable par un SLM. Cette enveloppe permettant de chauffer le plasma lors de son expansion, tout en conservant une ionisation optimale, était suivie d’un intense pic ultrabref produisant un fort réchauffage final du plasma. Le pic final est responsable d’environ 20% de la température maximale atteinte et la majeure partie du chauffage s’effectue donc de manière continue. Comme nous l’avons discuté au début de ce chapitre, ce type d’impulsion courte, de l’ordre de plusieurs picosecondes favorise largement le mécanisme de fragmentation et nous pouvons observer sur la figure 4.6b) que les 50 premiers nanomètres initiaux de la surface de l’échantillon, soit près de 80% de la matière totale ablatée, atteignent des états supercritiques. Ceci résulte de deux mécanismes favorables à cela : le chauffage quasi-isochore permettant d’accéder à une zone de pression élevée et un chauffage simultané au début de l’expansion. Pour SP, seulement 20% de la matière ablatée contournait le point critique, confirmant la moindre quantité d’espèces ionisées produites dans le cas des impulsions ultracourtes, comme vu précédemment.

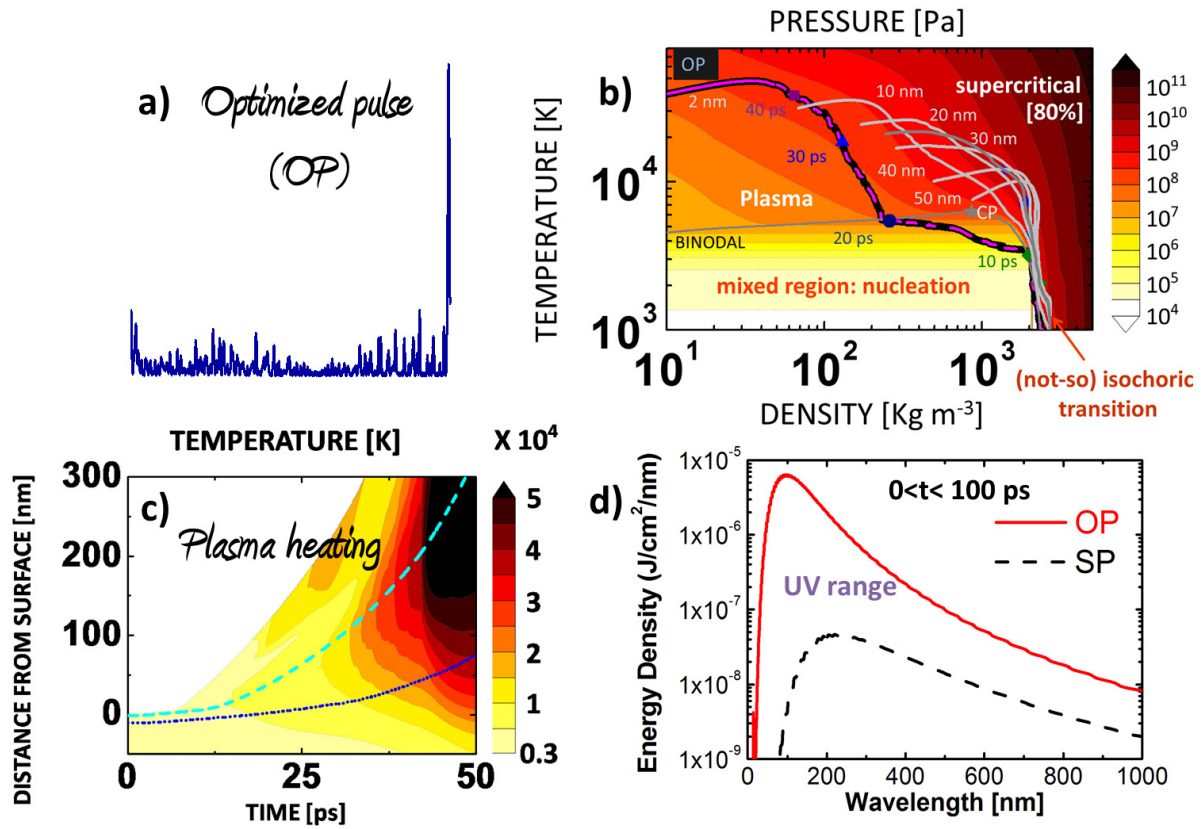


FIGURE 4.6 – a) Impulsion optimisée à  $3 \text{ J cm}^{-2}$  fournissant la température la plus élevée dans le plasma de surface. b) Diagramme de phases thermodynamiques traversées par les couches internes du matériau au cours du temps. c) Température atteinte par le plasma en fonction du temps et de la distance à la cible. d) Conséquences sur le spectre d'émission du plasma intégré dans les 100 premières picosecondes.

La figure 4.6c) représente le chauffage du plasma au cours du temps et en fonction de l'expansion (en ordonnée) par rapport à la surface. Deux mailles du calcul Lagrangien ont été superposées à cette cartographie de température. La première maille, à 2 nm initialement sous la surface et représentée en tiret clair, est celle subissant la forte température en fin d'impulsion. La seconde, à 10 nm sous la surface est celle concentrant le plus d'énergie spécifique, avec une dilatation limitée par le plasma environnant. L'énergie laser est principalement déposée entre ces deux mailles au cours du temps, puisque la densité électronique correspondante est de l'ordre de la densité critique optique dans cette région. Les changements de phase solide-liquide et liquide-gaz s'opèrent rapidement, dans les 5 premières picosecondes. La transition liquide-gaz ne favorise pas l'absorption et nous pouvons constater que l'impulsion optimisée dépense peu d'énergie dans cette fenêtre, alors que les pics initiaux étaient relativement marqués sur la première picoseconde. Nous avons également pu observer deux régimes différents de chauffage pour les deux mailles considérées. Celle de surface bénéficie d'un fort changement d'ionisation avec une plus grande variation temporelle de température et de densité, entraînant un chauffage de la matière par recombinaison des électrons, alors que la diffusion thermique reste faible. En revanche, le chauffage ionique de la maille plus

interne est plutôt d’origine collisionnelle, par couplage électron-ion. Notons toutefois que les temps caractéristiques de ces deux phénomènes sont très mal connus et décrits dans ce régime de plasma dense. Pour conclure, ces impulsions optimisées se sont révélées permettre un couplage optimal pour produire un plasma chaud et dense, pouvant servir de source secondaire UV intense et brève, avec une densité spectrale d’émission 100 fois supérieure à celle d’un plasma produit par une impulsion courte comme le montre le calcul radiatif 1D présenté sur la figure 4.6d) [3].

Cette démarche totalement numérique d’optimisation d’expériences aurait pu ouvrir la voie à un éventail de critères optimisables. Nous avons envisagé au départ un contrôle complet des chemins thermodynamiques suivis par la matière, afin de favoriser des voies de relaxation spécifiques, des conditions pour lesquelles les propriétés d’absorption optiques ou celles favorables à la formation de nanoparticules sont amplifiées, mais nous avons laissé ce travail en suspens. L’aspect monodimensionnel du code ESTHER est un atout majeur pour réaliser un grand nombre de simulations, afin d’atteindre une convergence sur un optimum non local, mais également un frein pour le développement de modèles plus réalistes pour des comparaisons avec l’expérience. Nous noterons également ici l’impossibilité que nous avons eu à faire financer ce projet jusqu’ici, après de multiples dépôts, et qui a finalement entravé notre enthousiasme sur le sujet, mais qui pourrait être relancé si l’opportunité se présentait.



# Chapitre 5

## Interaction confinée : focalisation dans un solide transparent

Faster than a Speeding Bullet, More  
Powerful than a Locomotive

---

SUPERMAN

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Focalisation dans un solide diélectrique transparent . . . . .</b>	<b>80</b>
5.1.1	Régime d'auto-focalisation et équation de Schrödinger . . . . .	80
5.1.2	Etirage d'impulsions pour le contrôle de l'excitation . . . . .	82
<b>5.2</b>	<b>Excitation du plasma électrons-trous . . . . .</b>	<b>83</b>
5.2.1	Faisceaux de Bessel ultracourts et structuration par tir unique . . . . .	83
5.2.2	Imagerie ultrarapide et détermination de la dynamique des électrons libres . . . . .	84
<b>5.3</b>	<b>Formation d'onde de choc dans le solide . . . . .</b>	<b>86</b>
5.3.1	Relaxation des contraintes dans la silice . . . . .	86
5.3.2	Mesure relative et contrôle de la génération d'onde de choc dans le PZT . . . . .	88

---

*Ce cinquième chapitre rassemble les travaux effectués dans le cadre de la structuration en volume de matériaux diélectriques, principalement autour de l'écriture de guides d'onde. La question du changement local de l'indice de réfraction est intimement liée à la densité d'électrons libres générés dans la zone de focalisation et à la quantité d'énergie absorbée. Ainsi, l'essentiel du travail de modélisation accompli dans ce cadre se concentre sur la description de la propagation et des mécanismes d'ionisation/recombinaison au sein du matériau. La génération d'ondes acoustiques est inhérente à l'interaction laser-solide et nous terminerons par quelques investigations sur ce point.*



Le régulation thermo-mécanique de l'excitation ne se limite pas à l'évolution hydrodynamique de la surface irradiée. Une radiation laser ultrabrève et focalisée est capable de générer des changements d'indice de réfraction dans les matériaux transparents avec pour potentiel de développement les systèmes photoniques intégrés. Les problèmes soulevés sont inhérents aux mécanismes d'interaction et à la possibilité de contrôler la physique de l'interaction pour la génération de structures aux fonctions optiques désirées. Les contraintes imposées lors de la relaxation après irradiation dans le volume du matériau conduisent à une variation locale de l'indice de réfraction relative à la densification ou à la dilatation du verre. La focalisation de l'énergie dans le volume du verre irradié repose sur une propagation non-linéaire du faisceau lumineux au sein du milieu transparent. Ces effets non-linéaires sont fortement dépendants de l'intensité et de nombreuses études expérimentales réalisées au LabHC impliquent des comparaisons d'impulsions fs et ps afin de réguler l'excitation. Cette activité de nanostructuration en volume de matériau transparent est au cœur du projet ULTRA et ma contribution se concentre principalement sur le développement des modèles de propagation non-linéaire, à partir de l'équation de Schrödinger non-linéaire et à leur utilisation afin d'accompagner l'interprétation des expériences effectuées localement.

## 5.1 Focalisation dans un solide diélectrique transparent

### 5.1.1 Régime d'auto-focalisation et équation de Schrödinger

Lorsqu'un champ laser intense se propage à l'intérieur d'un milieu diélectrique, un fort champ de polarisation est induit, produisant une densité élevée d'électrons et de trous [67]. L'interaction est fortement non-linéaire, et sa modélisation s'appuie sur de nombreux processus couplés tels que l'excitation multiphotonique, l'ionisation par effet tunnel, l'avalanche, l'absorption par les porteurs libres, la recombinaison, la formation de défauts ainsi que par des interactions électroniques avec d'autres électrons, les trous, ou encore le réseau cristallin. La propagation est quant à elle fortement perturbée par des effets auto-induits (tels que la modulation de phase et la focalisation).

Pour simuler les processus prépondérants dans la silice amorphe, un code de propagation 3D axisymétrique a été développé en coordonnées cylindriques avant mon arrivée au laboratoire par I. Burakov, et nous l'exploitons à ce jour pour l'ensemble des études théoriques associées aux expériences menées sur ce sujet. Il résout l'équation non-linéaire de Schrödinger (NLSE) d'enveloppe du champ électrique  $E$  en intégrant les principaux termes relatifs à la propagation non-linéaire suivant un axe privilégié  $z$ , et notamment la diffraction du faisceau, les effets dus à la dispersion de la vitesse de groupe  $v_g$  du milieu, l'effet Kerr optique, la défocalisation plasma, l'absorption multiphotonique, le processus d'avalanche et l'absorption collisionnelle Brehmsstrahlung [68, 69] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial z} = & \frac{i}{2k_0} T^{-1} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) E - \frac{ik''}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \frac{W_{PI}(|E|)E_g}{2|E|^2} E + \dots \\ & + \frac{ik_0 n_2}{n_0} T \left[ (1 - f_R)|E|^2 + f_R \int_{-\infty}^t d\tau R(t - \tau)|E|^2 \right] E - \frac{\sigma}{2} (1 + i\omega_0 \tau_c) T^{-1} (\rho E) \end{aligned} \quad (5.1)$$

où  $t = t_{lab} - z/v_g$  correspond au temps dans le référentiel comobile,  $T = 1 + (i/\omega_0)\partial/\partial t$ ,  $W_{PI}$  au

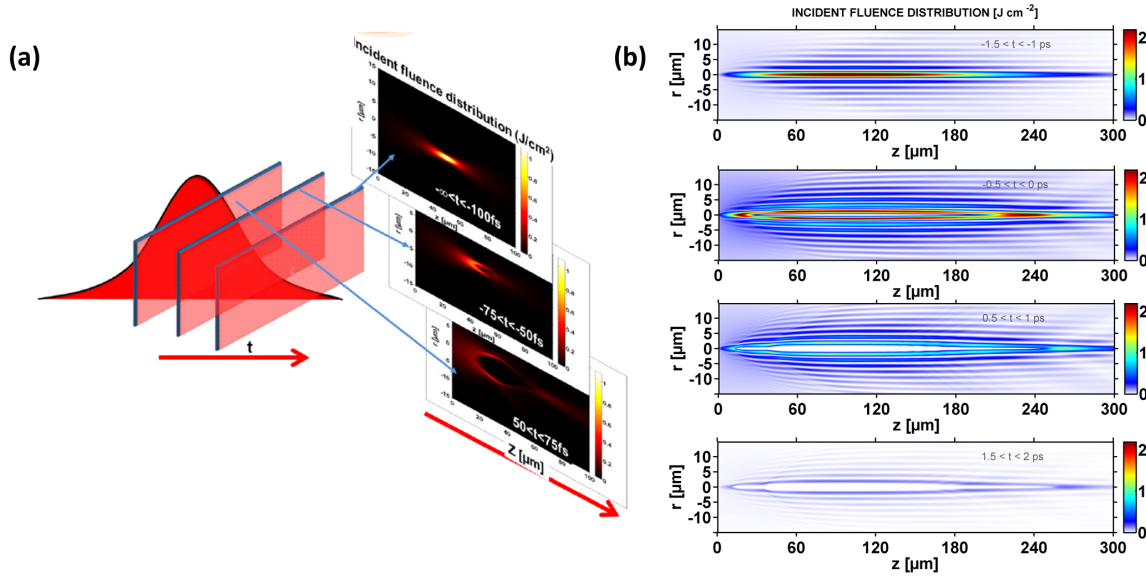


FIGURE 5.1 – a) Exemple d'exposition transitoire d'un échantillon de a-SiO<sub>2</sub>. La séquence résolue en temps de la distribution de fluence correspond à des tranches temporelles de l'impulsion ultracourte, spatialement et temporellement gaussienne ( $E = 1 \mu J$ ,  $\tau_p = 120$  fs). [70] b) Séquence de distribution de fluence pour différentes tranches temporelles dans le cas d'une impulsion courte de type Bessel ( $E = 6 \mu J$ ,  $\tau_p = 1.8$  ps).

taux d'absorption multiphotonique,  $E_g$  le potentiel effectif d'ionisation et  $\sigma$  est la section efficace Brehmsstrahlung définie classiquement par le modèle de Drude. L'évolution du plasma électrons-trous est gouvernée par l'équation d'évolution de densité électronique :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left[ \frac{\sigma}{(1 + m/m_e)E_g} \rho |E|^2 + W_{PI}(|E|) \right] \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) - \frac{\rho}{\tau_R}, \quad (5.2)$$

où  $\tau_R$  et  $m = 0.5m_e$  sont respectivement le temps de recombinaison et la masse réduite de l'électron-trou. A ces équations couplées, sont adjoints un modèle décrivant le champ électrique initial (Gauss ou Bessel). Des exemples de propagations simulées dans des cas de faisceaux gaussiens et de Bessel sont présentés sur la figure 5.1. Nous voyons dans les deux cas que lorsqu'un plasma de forte densité est créé dans la zone focale, la distribution de fluence se ressert en amont du plasma (Gauss, cas a) ou semble le contourner (Bessel, cas b). En négligeant le transport électronique sur les échelles de temps considérées, la densité d'électrons libres servant de paramètre clef pour l'interprétation des expériences est intrinsèquement liée aux taux d'absorption multiphotonique et d'ionisation par avalanche, décrits par le modèle de Keldysh, ainsi qu'aux temps caractéristiques de recombinaison. Notre interprétation des expériences réalisées pour la plupart en fonction de la durée d'impulsion se base essentiellement sur la description de la répartition de l'énergie entre le champ laser se propageant et les électrons auto-induits localement, comme nous allons le voir dans les quelques expériences détaillées ci-après.

### 5.1.2 Etirage d'impulsions pour le contrôle de l'excitation

La durée d'impulsion a un fort impact sur la propagation non-linéaire de l'impulsion, et il a déjà été démontré qu'une impulsion de quelques picosecondes permettait de déposer l'énergie de manière plus efficace qu'une impulsion ultracourte dans la silice fondue [69]. La raison de ce phénomène contre-intuitif est principalement liée à la défocalisation de la lumière induite par la grande concentration d'électrons libres générés dans le cas de la propagation d'impulsions ultracourtes, comme il est possible de le voir sur la figure 5.1. Les plasmas en volume générés par des impulsions de durées plus longues autorisent une meilleure absorption de l'énergie puisque l'apparition de cette grande concentration d'électrons est retardée vers la fin de l'impulsion. Une impulsion qui serait en revanche trop longue aura tendance à ne pas pouvoir réaliser suffisamment d'absorption multiphotonique, l'intensité étant très atténuée, et ne sera pas favorable à l'excitation non-linéaire requise pour la structuration en volume. Un compromis est donc attendu pour une durée de quelques picosecondes seulement. Les structures générées ont une morphologie fortement influencées par la propagation de l'impulsion au voisinage de la zone de focalisation, pouvant s'apparenter à des cavités, des filaments ou à des nanoréseaux périodiques [71]. Les structures générées peuvent être influencées à la fois par une mise en forme spatiale, temporelle ou de polarisation de l'impulsion. Dans le cas des nanoréseaux périodiques, une expérience d'optimisation d'un signal UV diffracté a permis de montrer la possibilité de contrôler la période des structures, en modifiant la densité d'électrons libres générés par des impulsions de différentes durées [8]. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure 5.2a-b) et comparés avec des simulations NLSE, où les densités électroniques atteintes sont données sur la figure 5.2c). Nous voyons que des nanoréseaux sont produits en volume de la silice, avec une périodicité très proche de  $\lambda/2n$ , autour de 270 nm pour une impulsion courte à  $\lambda = 800$  nm, comme nous l'avons mentionné pour les diélectriques au chapitre 3 [43]. Leur origine est encore controversée mais nous avons pu montrer que la période pouvait être modifiée jusqu'à 210 nm dans le cas d'une impulsion de 0.65 ps (FWHM). Pour les durées d'impulsion supérieures, la période réaugmente et se rapproche de la période initialement observée. Pour les simulations effectuées avec une impulsion de 100 nJ, le processus d'ionisation multiphotonique (MPI) domine et le niveau maximum d'électrons libres générés diminue avec la durée d'impulsion. Par contre, pour une énergie supérieure (300 nJ), la densité créée est plus élevée et la défocalisation joue un rôle important pour les faibles durées d'impulsions. Un pic de densité maximum est atteint à 0.6 ps, pour lequel les effets de défocalisation sont compensés par une photo-ionisation encore efficace. Si ce comportement était attendu, une diminution de la période avec l'augmentation de la densité de porteurs ne va pas dans le sens du modèle de Drude dans le cadre de la dépendance observée en  $\lambda/2n$ . Néanmoins, les effets cumulatifs dus au régime multi-impulsionnel et la difficulté à correctement estimer cette densité d'électrons libres relativisent ce résultat, et le niveau réel de densité dépendant du type d'excitation demande à être confirmé, ce qui est actuellement à l'étude, comme nous le verrons dans le prochain paragraphe. Accéder à l'équilibre entre les mécanismes d'excitation et de relaxation peut avoir un impact énorme afin de dépasser la limitation de la structuration à des échelles bien inférieures à la limite de diffraction. Cette manipulation de l'excitation non-linéaire de la matière par le faisceau laser nécessite de se baser sur des modèles complets et donc d'améliorer la propagation et l'excita-

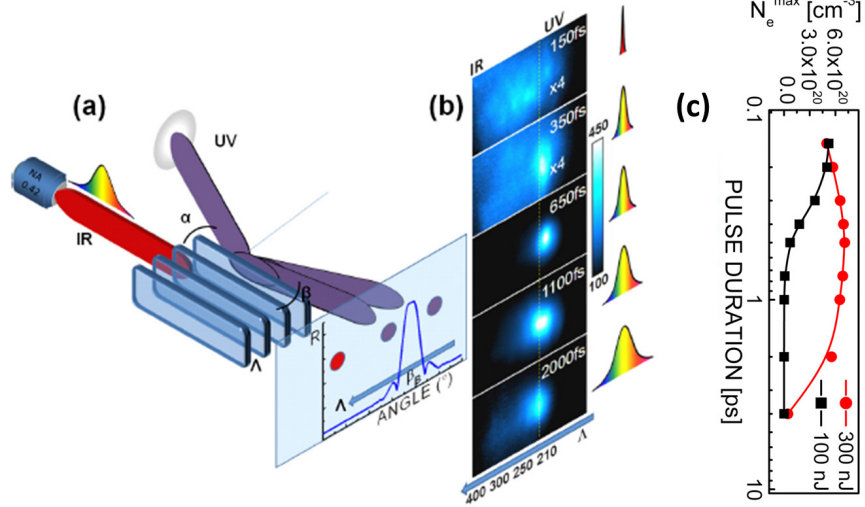


FIGURE 5.2 – Nanoréseaux formés en volume de  $\text{SiO}_2$  de différentes périodes contrôlés par la durée d’impulsion. a) Les motifs périodiques sont visualisés in situ par un montage de diffraction UV [8, 70]. b) Décalage observé en diffraction, les périodes allant de 270 nm à 210 nm entre l’impulsion fs et l’impulsion optimale de 0.65 ps. c) Estimation de la densité maximale d’électrons pour deux énergies distinctes par un calcul NLSE. Un maximum est obtenu à l’énergie supérieure pour une impulsion proche de l’impulsion optimale (environ 0.6 ps) [8].

tion pour un contrôle vectoriel plus précis du champ électrique. La thèse démarrée récemment par A. Rudenko (Projet NANODIELEC - Manutech-SISE), que je co-dirige avec T. Itina, permettra sans doute de répondre à ce type de questions et de dépasser notre compréhension actuelle du processus de formation de ces nanoréseaux. Dans les perspectives de ce mémoire (chapitre 6), les objectifs de ce travail de thèse sont explicités.

## 5.2 Excitation du plasma électrons-trous

### 5.2.1 Faisceaux de Bessel ultracourts et structuration par tir unique

Des faisceaux qualifiés de non-diffractifs tels que les faisceaux de Bessel présentent un profil d’intensité quasi-constant le long de la propagation [72]. La distribution d’intensité maximale est fortement localisée sur une distance qui dépasse de plusieurs ordres de grandeur la zone de Rayleigh caractéristique du faisceau gaussien, permettant une structuration à fort rapport d’aspect avec une impulsion unique [73]. De nombreuses applications proviennent des propriétés remarquables d’auto-reconstruction et de stabilité sous propagation non-linéaire dans les diélectriques, permettant de contrôler, sur de longues distances, le confinement de l’énergie déposée en volume du matériau.

Afin de réaliser cette étude, des faisceaux de Bessel d’ordre 0 non-diffractifs ont été générés par un axicon afin de créer un long canal de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  avec une impulsion unique. Cette application constitue le travail de post-doctorat de M. Bhuyan au laboratoire depuis 2013, ainsi

qu'une partie de la thèse de P.K. Velpula que je co-encadre avec R. Stoian. Avec ce type de faisceaux, plusieurs régimes de structuration de volume ont été observés en fonction de la durée de l'impulsion et de l'énergie portée par celle-ci, la densité d'électrons libres régissant la stabilité de la propagation et de la structuration [7]. Quatre régimes ont été distingués en fonction de l'aspect des nano-canaux produits ; ils sont représentés sur la figure de synthèse 5.3a). Pour des impulsions ultracourtes, de 60 fs jusqu'à environ 1.7 ps, indiqué par le régime 1 sur la figure, un changement positif de l'indice de réfraction (Type I) est observé, évoluant vers une succession de zones de variations positives et négatives d'indice lorsque l'énergie est plus importante. Ces impulsions courtes ont tendance à favoriser le processus de MPI et à engendrer un régime de défocalisation-refocalisation pour des faisceaux de type Bessel, les ailes contournant les zones de défocalisation plasma. Avec des impulsions de durées plus longues, il est possible de déterminer un régime pour lequel une cavité uniforme est créée (régime 2), permettant la formation d'un nano-canal notablement homogène, présentant un fort contraste d'indice avec des potentialités applicatives en cristaux photoniques et en micro-fluidique. Une simulation NLSE, représentée sur la figure 5.3e) montre que pour des durées d'impulsion de quelques picosecondes, il est possible de déposer beaucoup plus d'énergie sur l'axe de propagation, en retardant l'apparition d'une trop forte densité électronique, défavorable à la propagation du faisceau. Ce surplus d'énergie (jusqu'à 10 fois supérieur), permet sans doute de dépasser l'enthalpie de vaporisation de la silice, contrairement à une impulsion courte. Pour des énergies trop faibles ou trop élevées, deux régimes d'instabilité apparaissent (Régimes 3 et 4), pouvant être reliés à une trop faible concentration en électrons (3) ou à une interférence entre le mouvement hydrodynamique et l'exposition laser (4). Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes concourants à former les différentes structures, le comportement du nombre d'électrons libres en fonction des propriétés laser doit être plus finement analysé, et si possible de manière résolue en temps. Il s'agit des actions en cours d'étude, présentées dans le prochain paragraphe.

### **5.2.2 Imagerie ultrarapide et détermination de la dynamique des électrons libres**

Les différents processus générés dans la zone focale sont d'une importance cruciale pour l'optimisation de la nanostructuration de volume et une étude précise des mécanismes primaires d'excitation a démarré fin 2011 dans le cadre de la thèse de P.K. Velpula que je co-encadre avec R. Stoian. Cette étude se base principalement sur le développement de moyens de détection en temps réel, notamment la microscopie à contraste de phase et à transmission optique résolues en temps. Ces détections employant une géométrie pompe-sonde permettent d'évaluer l'évolution de la densité électronique au sein du milieu photo-excité sur une échelle de temps de l'ordre de quelques picosecondes. Les résultats doivent permettre d'apporter une compréhension fondamentale et globale aux deux types de structurations observées, correspondant à des changements d'indice de réfraction positif (type I) et négatif (type II, sous forme de cavité), correspondant à deux régimes distincts d'excitation. Dans le premier cas, lorsque la densité électronique atteinte est relativement faible et que le chauffage résultant est bien en deçà de la température de ramolissement de la structure vitreuse, un effet de densification locale a été observé et confirmé par analyse Raman [76, 77]. Dans le second

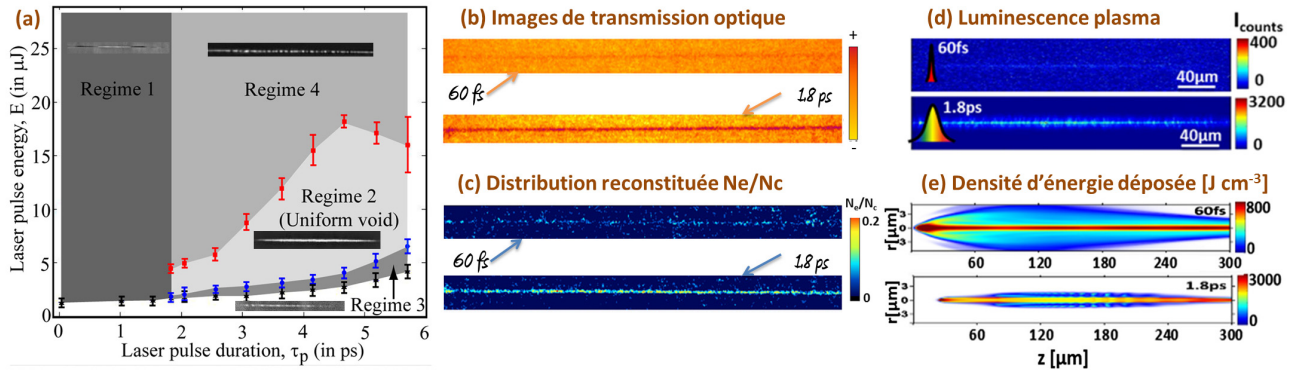


FIGURE 5.3 – a) Distinction des différents régimes de structuration de volume en fonction de la durée et de l'énergie de l'impulsion de Bessel [7]. Le régime 1 correspond à une zone composée d'un mélange de changement d'indice positif et négatif. Le régime 2 montre une cavité uniforme alors que le 3<sup>ème</sup> présente un arrangement non-uniforme de cavités (ou zones moins denses) et le régime 4 une cavité fragmentée quasi-périodiquement. b) Transmission optique instantanée pour un délai nul. c) Distribution de densité électronique normalisée à la densité critique dans la région excitée par une impulsion de Bessel pour deux durées différentes ( $E=6 \mu\text{J}$  - Régimes 1 & 2). d) Luminescence plasma indiquant l'efficacité de dépôt d'énergie, bien supérieure pour l'impulsion longue (1.8 ps) que pour l'impulsion ultracourte (60 fs) ( $E = 6 \mu\text{J}$ ). e) Simulations NLSE de dépôt d'énergie dans des configurations similaires au cas d).

cas atteint en régime picoseconde, le dépôt d'énergie est beaucoup plus efficace, aboutissant à une augmentation importante de la température. Une transition de phase entraînant un mouvement hydrodynamique est alors fortement suspectée, l'onde de détente pouvant être à l'origine de la formation de cavités, et donc à une zone de densité moindre et à un changement d'indice de réfraction négatif.

Le système d'imagerie résolue en temps s'appuie sur un microscope optique pouvant fonctionner en transmission ou en mode contraste de phase (PCM). L'excitation est à 800 nm alors que la sonde, illuminant le système à différents instants, est à 400 nm (60 fs). Deux exemples d'images réalisées en transmission optique pour des impulsions de 60 fs et 1.8 ps sont présentés sur la figure 5.3b), correspondant respectivement à des régimes de formation de structures de type (I) et (II). La densité d'électrons libres, rapportée à la densité critique, peut être estimée simplement par cette mesure d'absorption optique, en supposant une longueur d'absorption optique a priori (de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ ). Pour plus de précision, notamment lorsque la densité d'électrons libres se révèle être plus élevée, une stratégie basée sur une transformée Abel inverse a été mise en place. Les densités électroniques atteintes sont bien plus importantes dans le cas de l'impulsion de 1.8 ps, comme le montre la figure 5.3c). Ces résultats indiquent que la densité de porteurs et l'énergie déposée associée définissent la manière dont le matériau va se relaxer, pouvant aboutir à une transition de phase pour l'un des deux régimes seulement. C'est ce que révèle également les calculs NLSE présentés sur la figure 5.3d), corrélés à une mesure de luminescence plasma, et qui témoignent d'une énergie déposée jusqu'à 4 fois supérieure le long de l'axe de propagation. Une étude plus systématique en énergie,

durée d'impulsion et résolue en temps est en cours d'analyse par P.K. Velpula pour compléter ces premières observations. Elle devrait permettre de clairement identifier les différentes dynamiques d'excitation en fonction du niveau initial d'excitation, et s'exprimant par divers changements optiques, thermo-mécaniques et structuraux. Une fois encore, citons pour perspectives à ce travail la thèse de A. Rudenko sur la modélisation électromagnétique dans le cas de la structuration des diélectriques et qui pourrait améliorer le contrôle dynamique de l'énergie délivrée. Celui-ci fournira un environnement théorique propice pour optimiser la qualité des structures induites, ouvrant alors la voie à une ingénierie précise de l'indice de réfraction en volume pour la réalisation de structures guidantes 3D ou pour la création de canaux à des fins microfluidiques.

### 5.3 Formation d'onde de choc dans le solide

L'excitation en surface ou en volume d'un solide s'accompagne d'un chauffage rapide et localisé produisant en retour une discontinuité temporelle et spatiale de densité. Cette déformation va se relaxer en générant une onde acoustique de plus ou moins forte amplitude. Nous l'appellerons onde de compression en volume dans la section suivante, et onde de choc dans le cas suivant, l'énergie étant déposée de manière plus brutale en surface.

#### 5.3.1 Relaxation des contraintes dans la silice

Les électrons excités dans la bande de conduction ont la possibilité d'absorber directement, par Bremsstrahlung, l'énergie laser incidente. La relaxation de ces porteurs libre passe par des localisations électroniques sous forme d'excitons ou de défauts et des déformations localisées atomiques et structurales [70]. Parallèlement, le couplage électron-phonon permet un transfert de l'énergie vers la matrice de SiO<sub>2</sub> sous forme de chaleur. En conséquence, la viscosité décroît, les contraintes s'accroissent et la relaxation de la pression s'effectue par la génération d'une onde de compression suivie d'une onde de détente. Les ondes de pression constituent ainsi un marqueur pertinent pour suivre l'évolution du transfert d'énergie en fonction, par exemple, de la durée de l'impulsion. Dans cette perspective, une analyse PCM dans SiO<sub>2</sub> pour différentes durées d'impulsion a été réalisée dans le cadre de la thèse de C. Mauclair (dirigée par R. Stoian et E. Audouard) [74]. Les images sont présentées sur la figure 5.4a) où les variations de l'indice de réfraction sont supposées rester dans le régime de réponse linéaire de la mesure PCM. Les structures acoustiques observées montrent une onde sphérique générée au même instant pour toutes les durées d'impulsion mais avec une amplitude maximale pour  $\tau_p = 8$  ps. Si cette durée correspond certainement à une énergie absorbée confinée plus importante, produisant une onde de pression maximale, la relation avec la densité d'électrons libres est plus délicate et demanderait des investigations plus poussées. Nous avons comparé la structure acoustique observée avec un calcul de propagation photo-acoustique [75], dans lequel nous avons inséré comme terme source le dépôt d'énergie estimé via notre calcul NLSE pour une impulsion courte de 150 fs. La dynamique de formation des ondes sphériques est visible sur la figure 5.4b), concordant bien avec les observations expérimentales. Dans les premières nanosecondes suivant l'interaction, la géométrie de l'onde de compression conserve l'aspect du dépôt d'énergie initial avec des ondes sphériques initiées aux deux extrémités de la trace focale. Ces

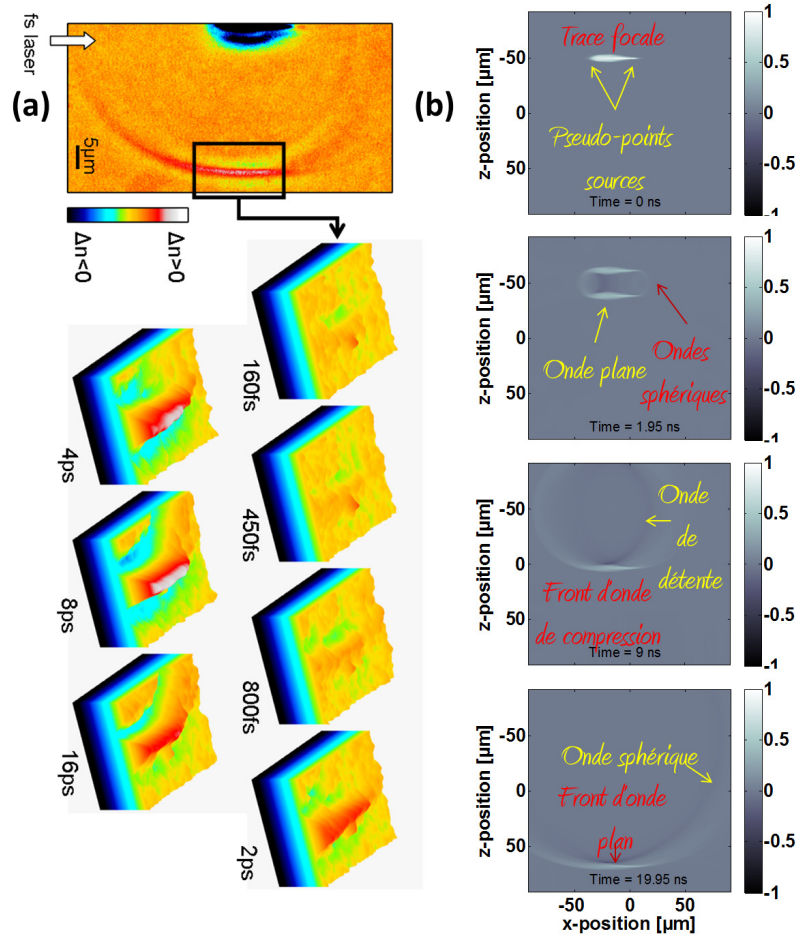


FIGURE 5.4 – a) Onde de pression observée par PCM dans SiO<sub>2</sub> pour différentes durées d'impulsion (Gaussienne spatiale,  $E = 4.3 \mu\text{J}$ ,  $\tau_p = 150 \text{ fs}$ ). Un maximum est observé pour une impulsion de 8 ps [74]. b) Dynamique des ondes acoustiques planaires générées après dépôt d'énergie d'une impulsion fs estimé par un calcul NLSE couplé à une simulation photo-acoustique [75]. Les composantes à front sphérique et plan, les ondes de détente et de compression ainsi que le caractère asymétrique observé sont bien reproduits.

deux ondes ne peuvent se propager librement de manière isotrope, étant contraintes dans la direction du dépôt d'énergie. Une onde de détente (en sombre sur les images) est ainsi générée, celle de gauche étant prépondérante en raison d'un plus fort dépôt d'énergie dans la direction de la source laser. Ce type de simulations reproduit fidèlement la légère asymétrie observée expérimentalement (figure 5.4a), principalement due à l'inhomogénéité du dépôt d'énergie, ce qui montre qu'au delà d'un aspect acoustique similaire, la géométrie du couplage énergétique est bien reconstituée dans la zone focale. Ce travail pourrait être étendu pour différentes durées d'impulsions, pour des faisceaux non diffractifs de type Bessel ou pour d'autres diélectriques. Les expériences effectuées sur d'autres matériaux n'ont pas montré cette morphologie quasi-sphérique, ce qui a tendance à laisser penser que la distribution énergétique dans la zone de focalisation pourrait fortement dépendre de la conjugaison des effets de propagation-excitation-relaxation, différents d'un matériau à l'autre.



## 5.3.2 Mesure relative et contrôle de la génération d'onde de choc dans le PZT

La génération d'une onde acoustique dans le volume d'un matériau à bande interdite est un sujet à part entière et j'ai eu l'opportunité de co-diriger la thèse de Y. Di Maio (avec E. Audouard puis F. Pigeon) sur l'interaction laser ultrabref-piézoélectrique (PZT) [4]. Cette thèse CIFRE réalisée en collaboration avec SAGEM, principalement axée sur l'optimisation de la découpe de PZT par laser, a permis l'enregistrement direct de l'onde acoustique générée par l'interaction laser, après propagation dans le milieu d'épaisseur  $170\ \mu\text{m}$ , en face arrière de l'échantillon irradié, comme le montre la figure 5.5a). Les électrodes en face avant et arrière de l'échantillon étaient constituées d'une couche de NiP de  $5\ \mu\text{m}$ . Au cours d'un impact laser, la déformation induite par l'onde de choc cause une contrainte interne qui provoque une accumulation de charges sur les électrodes par effet piézoélectrique direct. Nous avons pu observer que le pic principal du signal détecté à l'oscilloscope, correspondant au choc incident après propagation, pouvait être réduit en utilisant une double impulsion avec un délai variable dans le temps (figure 5.5b). L'amplitude du pic a permis de déterminer, à partir de la tension et de la relation électro-mécanique du PZT, les contraintes dépendantes du temps. Le problème majeur de cette expérience est bien sûr la faible résolution temporelle accessible par l'oscilloscope ( $500\ \text{MHz}$ - $4\ \text{Gs/s}$ ) mais la propagation sur l'épaisseur de l'échantillon et l'intégration temporelle des charges sur la face de sortie, permettent de comparer les différents délais, à défaut d'apporter une résolution temporelle de la dynamique du choc.

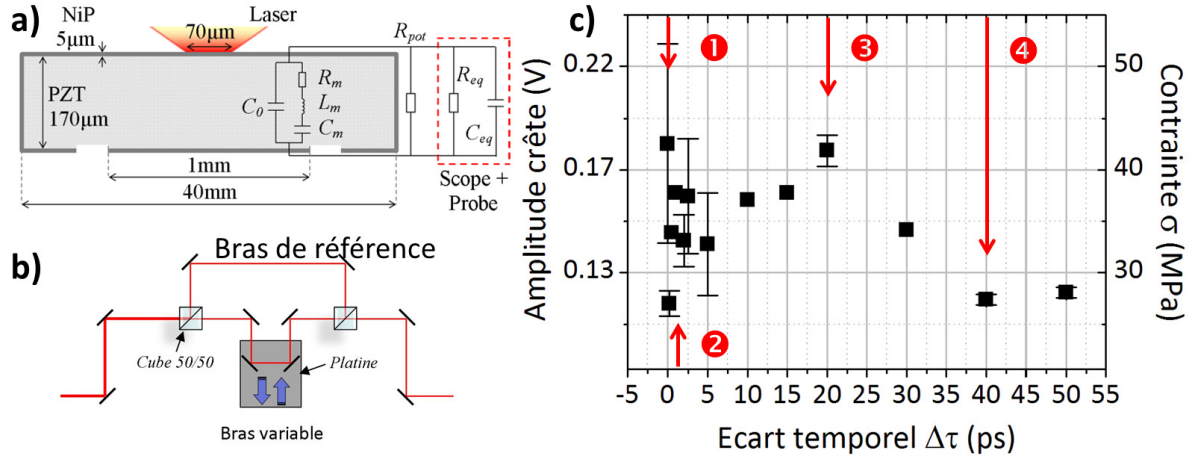


FIGURE 5.5 – a) Diagramme schématique de la mesure de la déformation induite durant l'irradiation d'une cible de PZT. Les inserts montrent les circuits équivalents dus au système de mesure. b) Schéma de principe du dédoublement d'impulsion à délai variable. c) Amplitude et contrainte correspondante mesurées en face arrière de l'échantillon de PZT irradié, fonction du délai entre 2 impulsions ( $F=10\ \text{J cm}^{-2}$ ).

Le résultat de l'application d'un délai entre les deux impulsions est visible sur la figure 5.5c), montrant la dépendance de l'amplitude crête du signal enregistré, et rapporté à la contrainte en fonction de la séparation temporelle. Il apparaît que pour un délai nul (1), les deux impulsions sont superposées et la contrainte enregistrée est maximale, correspondant à une intensité incidente double

par rapport à celle correspondant à une impulsion puisque les deux impulsions contiennent la même énergie. Ainsi, les deux impulsions agissent de manière cohérente et leur action simultanée produit une excitation plus importante provoquant une contrainte mesurée supérieure en face arrière de l'échantillon. En augmentant le délai entre les deux impulsions, le signal mesuré décroît fortement d'environ 50 % sur un temps très bref, inférieur à 1 ps, pouvant résulter d'un couplage optique moins efficace dans la couche NiP mais aussi à une déformation mécanique réduite (2). En effet, la phase de compression résultant de la seconde impulsion pourrait se voir amoindrie par la phase d'expansion de la première, minimisant ainsi la contrainte enregistrée. Après un délai très court, le signal réaugmente et atteint un palier à un niveau de contrainte 25% plus faible que la contrainte maximale. Si ce comportement est relativement long (environ 30 ps), une certaine fluctuation des mesures est notée en fonction du délai imposé. Ce régime correspond probablement au temps de formation et d'expansion du plasma créé en surface par la première impulsion. La seconde rencontre donc une matière en transformation, et son impact est alors minimisée puisque la couche recevant l'impulsion est ablatée, ne pouvant alors produire de dépôt d'énergie confinée dans la matière solide. La seconde impulsion impacte toutefois le niveau de contrainte puisque le chauffage puis la poussée (pression) provoquée par l'expansion du plasma est sensible à la quantité d'énergie absorbée lors de cette seconde étape. Pour cette raison, nous pouvons estimer que le délai optimal correspondant au rechauffage de cette couche en expansion est égal au temps caractéristique de mise en vitesse de la couche chauffée par la première partie de l'impulsion soit  $\tau_c = e_c/v_s$  où  $e_c$  est l'épaisseur de la zone chauffée après diffusion thermique et  $v_s$  est la vitesse du son. A partir des estimations d'épaisseur chauffée obtenus dans le nickel [4], le temps caractéristique hydrodynamique  $\tau_c$  peut être estimé à 18 ps, en très bon accord avec le rebond observé dans la courbe du signal expérimental (3). Pour des délais supérieurs à  $\tau_c$ , l'amplitude crête diminue jusqu'à atteindre un niveau 50% plus faible que celui obtenu avec un délai nul (4). Ce dernier régime correspond au cas où les deux impulsions ont une action presque indépendante l'une de l'autre, puisque la seconde impulsion rencontre un milieu pré-chauffé par la première mais en phase de relaxation ou déjà relaxé. Précisons que ce comportement où un premier extremum est obtenu dans un temps très court, typiquement inférieur à la picoseconde et où un second, opposé, apparaît pour des délais de plusieurs picosecondes, voire plusieurs dizaines de picosecondes est régulièrement observé dans différents diagnostics : émission d'ions lors de cibles métalliques irradiés [78], intensité de plume d'ablation [79], formation de nanostructures [80]. Le délai correspondant à l'extremum peut être interprété comme le temps caractéristique où l'excitation effective, retardée par le déséquilibre électron-phonon dans les métaux, est compensée par la relaxation hydrodynamique. Ces rôles antagonistes ont tous les deux notamment des conséquences sur les propriétés optiques transitoires, puisqu'à la fois les collisions et la densité des porteurs évoluent lors de ces deux processus [15].

Ce type d'expérience laisse supposer qu'il est possible de contrôler la structuration en volume ou de diminuer les endommagements non désirés (tels que l'écaillage en face arrière lors d'une découpe) en optimisant la séquence temporelle d'irradiation, comme nous l'avons déjà montré en phase plasma du matériau. Ceci passe par une compréhension et une description précise de l'ensemble des mécanismes résultants de l'interaction, concernant à la fois la phase d'excitation et les voies de relaxation en volume du solide irradié.



# Chapitre 6

## Conclusions et perspectives

Maxwell had plenty of time to think  
While dipping his pen in the ink.  
Today's computations  
With Maxwell's equations  
Don't leave you the time for a wink

---

AMIKAM AHARONI

### Sommaire

---

<b>6.1 Synthèse des travaux réalisés . . . . .</b>	<b>92</b>
<b>6.2 Description du champ électromagnétique pour l'interaction . . . . .</b>	<b>94</b>
6.2.1 Modélisation EM & formation de LIPSS en surface . . . . .	94
6.2.2 Modélisation EM & formation de nanoréseaux en volume . . . . .	96
<b>6.3 Changement structurel ultrarapide . . . . .</b>	<b>97</b>
6.3.1 Expériences de structuration sur matériaux à transition de phase . . . . .	98
6.3.2 Changement de phase cristalline ultrarapide du nickel . . . . .	99
<b>6.4 Modélisation de l'excitation de matériaux non standards . . . . .</b>	<b>101</b>
6.4.1 Propriétés des alliages inox par DFT . . . . .	101
6.4.2 Matériaux carbonés et diélectriques, vers la TD-DFT ? . . . . .	102

---

*Après un bref résumé des principaux résultats obtenus ces huit dernières années, quelques actions en cours ou à venir sont réunies dans ce dernier chapitre. Pour la majorité des excitations exposées dans les cinq premiers chapitres, un prolongement est envisagé dans la continuité du travail déjà effectué. Une compréhension et une simulation numérique complète de tous les processus induits lors de l'interaction restant hors de portée, nous proposons d'ouvrir quelques pistes stratégiques, en nous basant sur une approche multi-échelle des modèles à déployer, et qui s'inscrit à la fois dans les applications ainsi que dans les études fondamentales entreprises au LabH<sup>2</sup>C.*

## 6.1 Synthèse des travaux réalisés

Lorsqu'un matériau est irradié par une source laser ultracourte, les mécanismes d'absorption optique sont principalement non linéaires, dominés par l'ionisation multi-photonique et les processus d'avalanche pour les diélectriques et par le chauffage des électrons libres pour les métaux, impactant leur structure de bandes. Les temps caractéristiques de chacun des mécanismes de relaxation régissent alors les conséquences résultant de l'interaction. Les propriétés de l'impulsion laser, notamment sa fluence, sa durée ou une mise en forme temporelle complexe, permettent de contrôler les processus d'excitation électronique, conditionnant alors le dépôt tridimensionnel d'énergie adapté à chacune des applications visées.

L'interaction laser ultracourt-métal a été plus particulièrement étudiée durant ces dernières années. Ceci résulte du fait que les métaux servent de matériau test pour comprendre les mécanismes fondamentaux associés à la structuration périodique de la surface et à la génération de plasma et de nanoparticules. Par ailleurs, cette compréhension s'appuie sur un ensemble d'outils de modélisation, que j'ai dû mettre en œuvre en fonction des besoins spécifiques. En tout premier lieu, le code de simulation ESTHER pour lequel je contribue au développement depuis mon doctorat, notamment concernant les modèles hors d'équilibre électron-ion, est régulièrement employé. Récemment, nous avons mis à profit notre collaboration avec le CEA/DIF pour démarrer une étude plus amont sur la structure électronique et la dynamique moléculaire, au moyen du code ABINIT. Divers outils de calcul de moindre mesure, basés sur une modélisation des instabilités hydrodynamiques, la dynamique de diffusion dans un plasma de décharge, des indices optiques ou du modèle électrodynamique de Sipe ont également été développés, dans une première approche et en fonction de besoins ponctuels. Pour la propagation des impulsions laser ultracourtes dans les matériaux transparents, un code de propagation résolvant l'équation NLSE sert également d'outil d'analyse aux expériences en volume de diélectriques. Enfin, et plus récemment, des approches FDTD non commerciales sont développées pour étudier l'interaction en champ proche avec une surface rugueuse ou pré-structurée ainsi que pour la structuration volumique des diélectriques, comme nous allons le voir dans les perspectives. La modélisation de l'interaction laser-matière est réalisée par un ensemble d'étapes, qu'il est possible de synthétiser sous les items suivants :

- Description de l'échantillon (géométrie, interfaces, propriétés physico-chimiques, ...)
- Calcul du champ électromagnétique laser se propageant dans un matériau inhomogène
- Evaluation de la réponse du matériau au rayonnement laser (défauts, changement d'indice, modification de la structure de bandes, ...)
- Détermination de l'ionisation (directe, multi-photonique, tunnel ou par impacts)
- Dépôt d'énergie laser sur les électrons du système
- Relaxation de l'énergie à travers les processus de transport prépondérants (collisions électron-électron, électron-phonon, excitons, ...)
- Couplage des systèmes électronique et ionique et introduction de grandeurs macroscopiques
- Effets sur les transitions de phase (fusion classique ou ultrarapide, évaporation, explosion de phase, fragmentation en phase supercritique)
- Modification de la géométrie de l'échantillon, structuration.

En conclusion, dans le cadre de mon activité de recherche effectuée au sein du LabHC, j'ai essayé d'accompagner plusieurs expériences dédiées en proposant un éclairage théorique des phénomènes ultracourts engendrés par une excitation ultrarapide sur différents états de la matière. Celui-ci s'est révélé fructueux à plusieurs reprises en mettant en avant les voies de relaxation correspondant à l'excitation en phase solide ou plasma. Si nous devons retenir que quelques résultats marquants de cette activité centrée sur les effets des irradiations ultrabrèves, je synthétiserai ceux-ci dans les quelques points suivants, en suivant leur ordre de présentation dans ce mémoire :

- Dynamique de la structure de bandes avec le degré d'excitation thermique électronique
- Définition et évolution du nombre d'électrons libres dans un solide métallique excité
- Modification des propriétés optiques sous irradiation laser, en particulier possibilité d'une activation plasmonique
- Chronologie des étapes de formation de structures périodiques en surface de métaux - approche électromagnétique, découplage thermique et hydrodynamique
- Conditions thermodynamiques suivies par les différents produits d'ablation d'un métal
- Décomposition du mécanisme d'éjection de gouttes en phase liquide au sein du plasma d'ablation
- Synergie de l'interaction laser-plasma et amélioration du couplage optique par optimisation des voies de chauffage et de relaxation mécanique
- Description de la corrélation entre la mise en forme temporelle de l'impulsion et l'excitation de porteurs libres en volume de diélectriques

Le contrôle des processus engendrés devrait permettre, à terme, l'obtention d'une topologie de surface aux propriétés nouvelles, des produits d'ablation (plasma ou nanoparticules) permettant un dépôt optimal ou une géométrie judicieuse de structures en volume de matériaux transparents. Ce contrôle passe par le développement d'une approche théorique, que je m'applique à déployer depuis 2007, conjointement aux expériences spécifiques à chaque type d'excitation et ce pour différents projets afférents à la thématique « Interaction rayonnement-matière » du LabHC.

Dans la suite de ce chapitre, nous proposons plusieurs prolongements du travail déjà accompli, pour combler les lacunes de la simulation sur des comportements ou des matériaux plus complexes, dans l'objectif d'être toujours plus proche de l'expérience et de devenir prédictif. Pour les métaux, des simulations plus élaborées du terme source pour mieux tenir compte d'un dépôt d'énergie brisant une partie de la symétrie gaussienne, avec une prise en compte explicite de la polarisation, devraient permettre de pouvoir reproduire les différentes topologies observées. Des calculs électromagnétiques précis, en limitant le degré d'approximation, doivent être entrepris. Par ailleurs, la stabilité du métal dans sa structure cristalline connue ou même à l'état cristallin sur des temps courts est de plus en plus remise en question. Une étude dédiée serait opportune avec notre connaissance des phénomènes ultracourts et les moyens numériques dont nous disposons. Pour les diélectriques, des simulations complexes sont amorcées dans des directions similaires afin de concilier la propagation des impulsions ultracourtes dans le matériau, l'excitation du plasma d'électrons en volume et le type d'endommagement occasionné dans la masse du matériau. Une population importante d'électrons libres, originaires des niveaux d'énergie plus internes, et dont la densité peut dépasser la densité critique est ainsi créée et le matériau exhibe des propriétés proches de

celles d'un métal. Si des propriétés « metal-like » sont régulièrement extrapolées pour décrire les observations expérimentales, l'évolution précise des propriétés optiques, thermiques et mécaniques mériteraient des analyses plus approfondies et je suis convaincu qu'elles doivent être entreprises au sein du LabHC.

## 6.2 Description du champ électromagnétique pour l'interaction

Différents degrés d'approximation permettent d'estimer la valeur du champ électromagnétique en surface, dans la couche de sous-surface ou en volume de l'échantillon. Jusqu'à présent, chacun des modèles mis en œuvre était basé sur une approche présentant des défauts inhérents à la méthode entreprise. Par exemple, dans le code hydrodynamique ESTHER, la résolution pseudo-analytique de l'équation de Helmholtz n'est réalisable que parce que nous sommes dans une géométrie 1D. Le code de propagation en volume, via la résolution de l'équation de Schrödinger, est basé sur l'approximation d'enveloppe lentement variable, qui peut être violée dans des cas de fortes focalisations ou non-linéarités. La solution analytique proposée par Sipe pour tenir compte des effets de surface rugueuse, dans le cadre de la formation de LIPSS, ne permet pas d'être étendue à une modification transitoire des propriétés topologique ou optique. Enfin, les nanoréseaux formés en volume de diélectriques ne trouvent toujours pas d'explication consistante et complète. Pour ces différentes raisons, une résolution complète des champs en 3D+temps, par résolution directe des équations de Maxwell, et tenant compte de l'excitation transitoire du matériau, paraît opportune si elle est réalisable.

Les difficultés principales de ce type d'approche reposent sur le temps et la mémoire nécessaires au calcul. En effet, il est possible de montrer qu'une bonne description des effets d'interférence nécessitent une résolution d'environ  $\Delta x = \lambda/40 = 20$  nm pour une impulsion laser Ti :Saphir à  $\lambda = 800$  nm. La structuration périodique de surface sur une tache focale, nécessite ainsi environ 3000 cellules dans chacune des deux dimensions de la surface. Enfin, une dizaine de cellules sont requises en profondeur pour un métal ou un semi-conducteur excité qui, dans l'idéal, nécessite une plus faible résolution longitudinale si l'on souhaite discrétiser concrètement la distribution des champs dans l'épaisseur de peau. Une couche de cellule absorbante (« Perfectly Matched Layer »), composée de plusieurs cellules, doit enfin entourer le volume de calcul.  $10^8$  cellules sont donc requises au minimum pour une surface non transparente et  $10^9$  pour la propagation dans un diélectrique. Une taille mémoire conséquente est donc indispensable pour conserver l'ensemble des variables du champ électromagnétique d'un pas de temps à l'autre, ce qui explique pourquoi ce genre de résolution numérique n'a suscité que récemment un fort intérêt.

### 6.2.1 Modélisation EM & formation de LIPSS en surface

Des approches de type FDTD (« Finite Different Time-Domain ») ont été déployées ces deux dernières années pour évaluer la répartition spatiale du champ électromagnétique en surface de matériaux irradiés, et ainsi mettre en évidence les effets de polarisation et de rugosité sur les structures périodiques observées en surface [46, 50]. Ces premières études se sont révélées très

prometteuses pour dépasser les calculs de Sipe pour la formation des LIPSS, étendant la zoologie des structures possiblement formées d'origine électromagnétique. Nous avons pour objectif de compléter ces approches en intégrant un changement des propriétés optiques (comme discutées dans le chapitre 2) et topologique du matériau. H. Zhang, que j'ai l'occasion de suivre pour la partie modélisation de son post-doctorat (sous la direction de R. Stoian) au LabHC depuis fin 2013, a inséré des indices optiques modifiés par le changement de structure électronique calculée via ABINIT dans un calcul FDTD à 3 dimensions. Le code de calcul (détaillé dans la référence [81]) résout les équations de Maxwell en supposant que la permittivité du matériau varie lentement à l'échelle d'une période optique de manière à relier directement le vecteur champ de déplacement  $\mathbf{D}$  au champ électrique  $\mathbf{E}$  tel que  $\partial\mathbf{D}/\partial t = \varepsilon_0\varepsilon_r\mathbf{E}/\partial t$ , où  $\varepsilon_r$  est la permittivité relative du milieu, pouvant dépendre de l'excitation thermique électronique. Les équations de Maxwell se simplifient alors sous la forme :

$$\frac{\partial\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r(\mathbf{r}, t)}\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t), \quad \frac{\partial\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0}\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \quad (6.1)$$

Notons que le fait que la permittivité relative  $\varepsilon_r(\mathbf{r}, t)$  dépende à la fois de l'espace et du temps permet de définir une topologie de surface différente d'une impulsion laser à une autre. Cet aspect a été exploité et présenté dans la figure 6.1 où les principales périodicités des structures attendues sont définies par l'énergie absorbée en surface d'un échantillon de tungstène présentant une rugosité initiale. Dans le cas où une variation de l'indice optique du métal est négligé (cas a), nous pouvons constater que les structures HSFL (verticales) sont presque aussi marquées que les LSFL (horizontales). A l'inverse, dans le calcul effectué à partir des indices modifiés à une température de 25000K présentés sur la figure 2.4, les LSFL sont exaltées par l'excitation de plasmon de surface et les structures HSFL sont peu visibles (cas b). L'utilisation de 8 impulsions, permettant d'introduire un feedback topologique en surface est présenté sur le cas c) et montre à la fois une présence accrue des LSFL et l'apparition de « grooves » parallèles à la polarisation et de période supérieure à la longueur d'onde laser, telles qu'elles sont définies dans le chapitre 3. La similarité de la transformée de Fourier avec celle obtenue expérimentalement à 80 impulsions, après traitement de l'image MEB correspondante, est frappante (cas d). Pour ce matériau et dans ce régime d'irradiation, une modélisation électromagnétique apparaît être suffisante pour prédire précisément les périodes ainsi créées. La question de l'amplitude des structures, et de l'utilisation d'un plus grand nombre d'impulsions ne rentre toutefois pas dans le cadre de ce calcul. A partir de cette modélisation, de nombreuses investigations sont possibles pour étudier les effets de la dynamique du dépôt d'énergie. Ainsi, une modification transitoire de la température électronique et donc de l'indice optique peut être prise en compte au cours du calcul, par l'intermédiaire d'une température électronique dans les premières cellules de surface. Un gradient de propriétés thermiques et optiques serait alors pris en compte. A partir d'une modulation de surface suivant celle du dépôt d'énergie, les effets de feedback pourraient ainsi être bien plus largement étudiés. Ce point particulier a déjà été étudié à l'université de Twente (Pays-Bas) mais nécessiterait une meilleure modélisation du lien entre l'énergie déposée et la modification topologique [50].



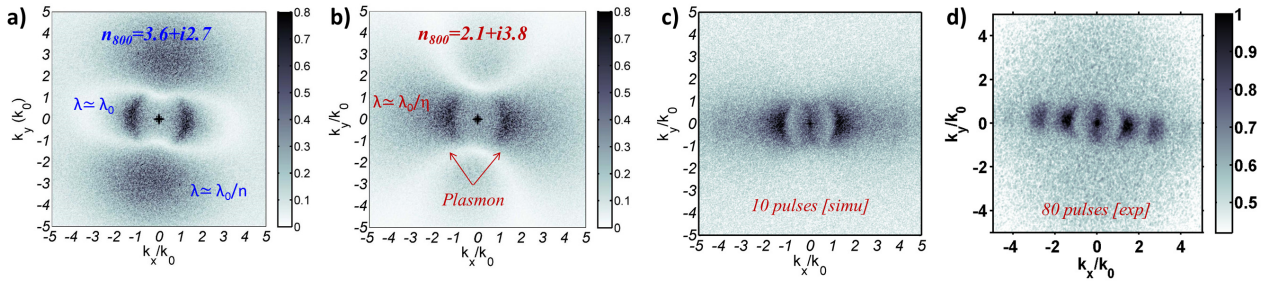


FIGURE 6.1 – Transformée de Fourier de l’énergie absorbée sous la surface rugueuse d’un échantillon de tungstène. a) Intégration sur une impulsion dans le cas d’indice froid, donnée dans la littérature [39]. b) Intégration sur une impulsion dans le cas de l’indice à  $T_e = 25000K$ , calculé au chapitre 1. c) Structuration obtenue après 8 impulsions dans le cas de l’indice à  $T_e = 25000K$ . d) Transformée de Fourier de la structuration obtenue expérimentalement après 80 impulsions.

### 6.2.2 Modélisation EM & formation de nanoréseaux en volume

Dans le prolongement de ces travaux de modélisation de l’énergie électromagnétique absorbée en surface, une étude est en cours sur la distribution spatiale du dépôt volumique d’énergie dans le cas de cibles semi-conductrices ou diélectriques. L’objectif à terme est de pouvoir mieux contrôler la qualité des structures induites en volume, séparées de quelques centaines de nanomètres, afin de réaliser des structures guidantes 3D ou de créer des canaux à des fins microfluidiques. La thèse de A. Rudenko (Projet NANODIELEC - Manutech-SISE) sur la modélisation électromagnétique dans le cas de la structuration des diélectriques a récemment démarré en avril 2014 sous la direction de T. Itina et de moi-même. Elle est financée par l’axe 1 (Structures Hiérarchiques) du labex Manutech-SISE afin de prospecter la structuration de volume en apportant une compréhension plus aboutie des mécanismes engendrant les nanoréseaux observés et discutés dans le chapitre 5. Ce travail de thèse devrait accroître fortement notre capacité à concevoir de nouvelles fonctions optiques dans des matériaux transparents difficiles à usiner sur de petites dimensions. A ce stade, l’étude de l’excitation électronique de la silice sous forme amorphe (fondue) ou cristal sera privilégiée pour l’existence de modèles et de données ainsi que pour comparaison avec des expériences réalisables localement. Un des premiers objectifs est de comprendre à la fois l’effet initiateur, la périodicité observée en  $\lambda/2n$ , et l’orientation perpendiculaire à la polarisation laser (figures 6.2a-b). La modélisation démarrée sur la formation de nanoréseaux s’appuie sur un schéma de différences finies dans le domaine temporel (FDTD) pour rendre compte de la génération de plasma induit par absorption multiphotonique de la lumière laser intense dans le diélectrique avec présence de petites hétérogénéités. Un travail récent a montré que la génération de plasma se trouve être fortement amplifiée autour des inhomogénéités de tailles nanométriques présentes dans les verres [84]. Chaque hétérogénéité agit alors comme une graine de plasma, ayant tendance à croître contre la direction de propagation de la lumière comme présenté sur la figure 6.2c). Les structures de plasma sont supposées provenir d’inhomogénéités telles que des vides ou des défauts répartis aléatoirement, interagissant alors fortement et s’organisant dans des plans régulièrement espacés orientés perpendiculairement à la polarisation du laser. Les

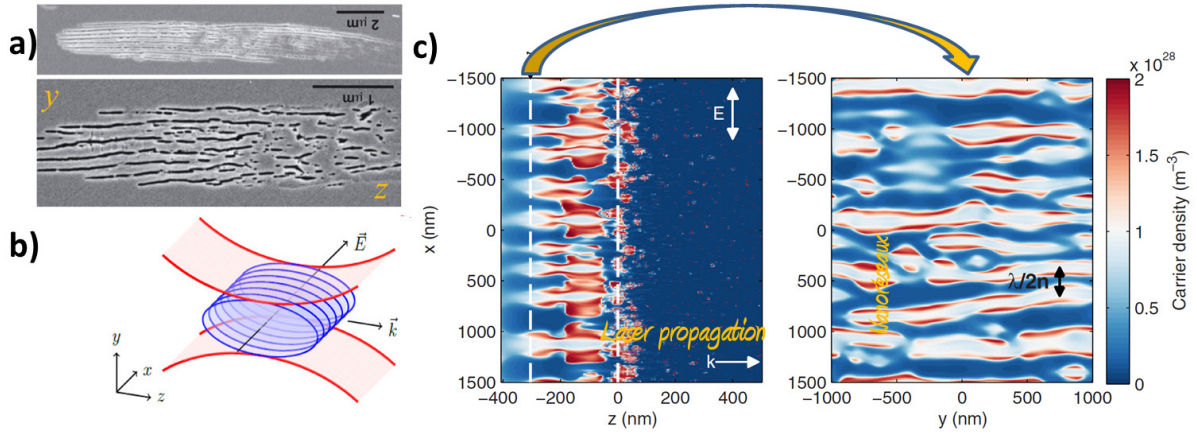


FIGURE 6.2 – a) Images MEB en cross-section des structures périodiques planaires espacées de  $\lambda/2n$  [83]. b) Schéma de la géométrie des structures induites en volume [84]. c) Densité du plasma calculée par FDTD à partir d’une onde plane venant de la gauche [84]. Les modulations observées proviennent de l’interface ( $z = 0$ ) entre une zone homogène ( $z < 0$ ) et une autre remplie aléatoirement d’inhomogénéités  $z > 0$ .

structures seraient alors initiées dans la zone focale et s’étendraient en direction de la source par accroissement de la structure plasma dû à des effets de champ proche.

Un important travail doit être effectué pour tenir compte à la fois de l’ionisation locale en volume, de la dynamique et du chauffage des porteurs modifiant en retour les propriétés du plasma (densité électronique et fréquence de collisions) et l’absorption du champ électromagnétique. Des effets hydrodynamiques pourraient également être inclus pour compléter la description des mécanismes induits, consécutivement à une impulsion. Le régime multi-impulsionnel devrait encore une fois révéler des caractéristiques intéressantes, amplifiant des périodicités spécifiques par un feedback électromagnétique. Enfin, lorsque les principaux processus mis en jeu seront inclus, la dépendance avec la durée ou la fluence de l’impulsion pourra être étudiée, proposant ainsi des voies d’optimisation de la formation des structures [8].

### 6.3 Changement structurel ultrarapide

Comme nous l’avons discuté à la fin du chapitre 3, de nouveaux travaux sont actuellement à l’étude sur des monocristaux, afin de caractériser plus précisément la réponse inhomogène de l’état initial d’une surface polycristalline. L’analyse de telles structures par HR-EBSD permettra ainsi de cartographier la déformation du réseau cristallin pour chacune des orientations, en sondant et quantifiant l’anisotropie de la photo-excitation et de la réponse du matériau. Un des problèmes rencontrés aujourd’hui réside dans la détermination du type de défauts observés et dans la différenciation des différentes orientations en terme de réponse transitoire au flux laser (absorption, fusion, formation de défauts, ...). Pour dépasser notre compréhension actuelle des effets antagonistes de formation de défauts et d’auto-organisation, une collaboration a récemment été initiée avec le groupe de L. Zhigilei de l’université de Virginie (USA) pour évaluer les effets de l’irradiation

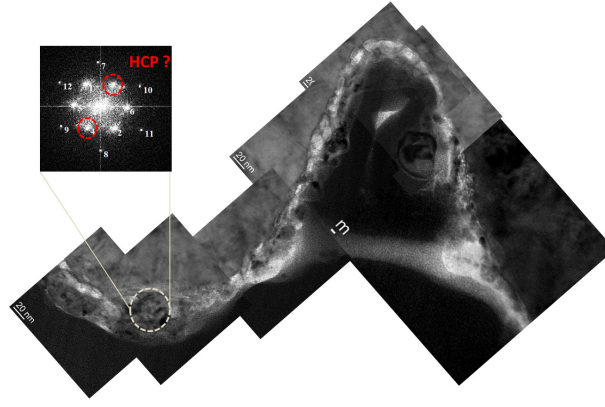


FIGURE 6.3 – Assemblage d’images de microscopie électronique à transmission d’une bosse et d’une vallée de LIPSS sur un échantillon de nickel irradié et diffraction à aire sélectionnée SAED (en haut) faisant apparaître des distances ( $hkl$ ) et des angles caractéristiques de nickel hexagonal.

sur des cibles monocristallines de nickel et de chrome proche du seuil de fusion [85]. Des simulations de dynamique moléculaire classique devraient ainsi permettre de mieux appréhender l’origine des défauts créés, et seront comparées aux analyses HR-EBSD faites par X. Sedao sur les échantillons monocristallins. En plus de cette formation de défauts lors de la formation de LIPSS, des études concernant les modifications structurales sont également envisagées dans un régime similaire d’irradiation. Nous proposons à la fois une approche expérimentale et théorique pour appréhender ce problème épineux, comme détaillé ci-dessous.

### 6.3.1 Expériences de structuration sur matériaux à transition de phase

Des analyses par microscopie électronique en transmission (TEM) se révèlent nécessaires, en complément de la technique EBSD afin d’accéder à la présence d’une phase amorphe en surface du matériau. La présence d’une couche amorphe ou d’oxyde en surface, en lien avec la topographie résultante, apparaît être une question essentielle. Des premiers travaux ont été réalisés en partenariat avec le Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM-Laboratoire MATEIS) pour la préparation et l’analyse TEM. Les premières analyses se sont révélées être très encourageantes et ont permis d’obtenir une observation d’une très grande précision, comme le montre la figure 6.3 constituée d’un assemblage d’images TEM. Une très fine couche ( $\sim 20$  nm) claire sur la figure, pourrait être constituée de phase oxyde ou amorphe mais nous ne pouvons pas être catégorique à ce stade et une étude complémentaire incluant une analyse XPS pourrait améliorer notre vision des phénomènes. Une étude de diffraction à aire sélectionnée laisse également penser que ponctuellement, une phase de nickel HCP a pu se former dans cette sous-couche.

Ces résultats doivent être approfondis et complétés par d’autres études qui seraient réalisées sur différents matériaux que le nickel. En particulier, les matériaux présentant des changements allotropiques, pourraient être utilisés comme une signature des conditions thermodynamiques subies par le matériau et ainsi apporter une source de compréhension des mécanismes associés à la formation de ces LIPSS. Par exemple, il est connu que le groupe d’élément titane (Ti, Zr et Hf) a

une structure cristalline HCP à température ambiante et pression nulle. A plus haute température, ces éléments peuvent se transformer en une phase BCC avant d'atteindre la température de fusion. Enfin sous haute pression (2-10 GPa), une phase  $\omega$  (réseau hexagonal avec 3 atomes par cellule unitaire) est attendue à température ambiante [86]. Il serait évidemment très enrichissant d'observer une alternance de phases cristallines sur ce type de matériaux, après irradiation par une impulsion laser ultracourte, dans des conditions de formation de LIPSS pour lesquelles des conditions de température/pression modulées sont sujettes à caution. De plus, ce sont des matériaux présentant un fort intérêt technologique de par leur grande résistance mécanique, leur légèreté et leur résistance à la corrosion. Dans un objectif similaire, les verres métalliques pourraient également constituer une source importante d'informations puisqu'ils sont amorphes avant irradiation. L'apparition de phases cristallines localisées seraient ainsi un marqueur de dépôt d'énergie laser, exploitables pour un contrôle précis de structurations complexes en surface. Une bourse de thèse de l'université Jean Monnet a été demandée pour la rentrée 2014 pour ce sujet, co-dirigée avec F. Garrelie et en collaboration avec les Laboratoires Claude Goux et MATEIS, puisqu'il requiert une caractérisation avancée de la structure locale du matériau.

#### 6.3.2 Changement de phase cristalline ultrarapide du nickel

Au chapitre 2, nous avons détaillé un ensemble de propriétés électroniques dépendantes du degré d'excitation et calculées par des méthodes de type DFT. Pour l'ensemble des métaux considérés, la structure cristalline standard aux conditions ambiantes, a été adoptée. Pourtant, la question d'une modification ultrarapide de la phase cristalline est légitime sous forte sollicitation lumineuse. En effet, nous avons pu constater qu'à chaque température électronique correspondait une structure électronique accommodant l'énergie d'interaction entre les électrons. Celle-ci pourrait à son tour affecter la structure atomique à condition que l'énergie de la nouvelle structure soit moindre et que les atomes aient le temps nécessaire de se mouvoir durant cette phase de non-équilibre électron-ion. Des premières estimations ont été effectuées par E. Bévilion au moyen du code ABINIT et sont présentées pour le nickel sur la figure 6.4. Il apparaît que lorsque la température électronique augmente au-delà d'environ  $T_e = 10000\text{K}$ , la structure FCC n'est plus la plus stable et que la phase HCP minimise l'énergie totale du système. De même, lorsque  $T_e > 30000\text{K}$ , la phase amorphe pourrait être privilégiée. Notons que ces calculs ont été réalisés sans relaxer les contraintes en pression électronique<sup>1</sup>. Ces résultats pourraient être mis en relation avec les observations présentées dans le paragraphe précédent, interprétant alors la présence de nickel HCP comme une transformation solide-solide avec piégeage dans une phase métastable après refroidissement. Cette hypothèse est encore spéculative et la possibilité de former des nanocristallites HCP après passage par une phase liquide subsiste, et d'autres investigations doivent être menées. Dans l'hypothèse où la structure électronique est modifiée durant la phase de non-équilibre, il est intéressant d'évaluer si cette transformation pourrait s'effectuer pendant le temps de l'impulsion laser, affectant ainsi des propriétés telles que les indices optiques, et ainsi la quantité d'énergie absorbée par le système, ou les pro-

---

1. Dans le cas où elles seraient relaxées, nous avons pu observer qu'au delà d'une certaine valeur de  $T_e$ , il n'était plus possible de déterminer la distance interatomique minimisant l'énergie. Dans cette configuration, une désintégration de la surface serait alors possible pour des températures supérieures à 20000K.

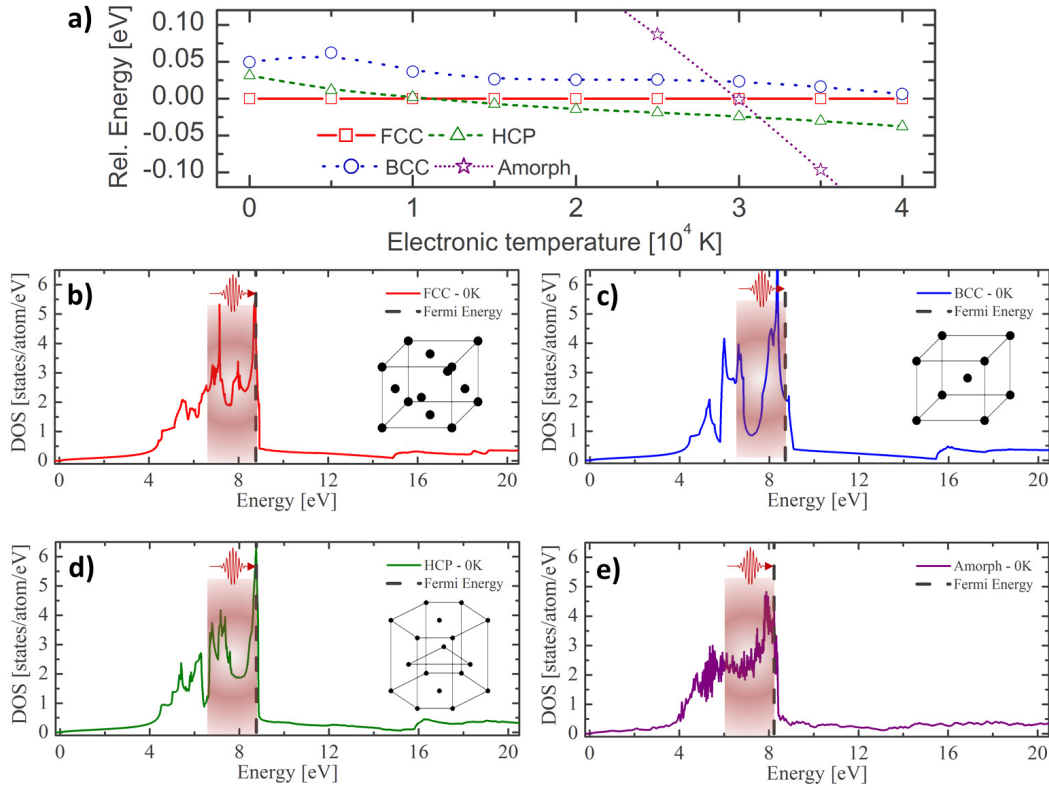


FIGURE 6.4 – a) Energie des différentes structures cristallines en fonction de l’excitation électronique, rapportée à celle de la structure de base (FCC). Densité d’états électroniques du nickel à  $T_e = 0.01$  K pour les structures b) FCC c) BCC d) HCP e) amorphe.

priétés plasmoniques discutées au chapitre 2. En considérant une impulsion d’une durée de 100 fs, nous avons vu au cours du premier chapitre que la distance interatomique pouvait être modifiée de l’ordre de 10% sur l’épaisseur de peau du métal. Cette modification est supposée être suffisante pour envisager un changement de structure atomique pendant l’impulsion, étant donné le faible déplacement atomique moyen nécessaire.

Les propriétés électroniques ( $C_e$ ,  $P_e$ ,  $N_e$ ,  $\gamma_{e-ph}$ ,  $\tilde{n}$ ) sont à la fois liées à la structure atomique et à la structure électronique. Nous avons donc déterminé la densité d’états électroniques correspondant à chacune des configurations, comme nous l’avons représenté sur la figure 6.4b-e). A une longueur d’onde de 800 nm, et à faible valeur de  $T_e$ , les principaux états contribuant à la réponse optique sont indiqués sur la figure. Nous observons donc un impact non négligeable du changement de structure atomique sur les états situés à 1.55 eV du niveau de Fermi, affectant ainsi les propriétés optiques. Pour des valeurs plus élevées de  $T_e$ , un ensemble plus important d’états contribuent aux propriétés de transport et la DOS doit être recalculée pour chacune des configurations.

De par les états de matière exotiques étudiés, ce travail ouvre un champ d’investigations et d’applications extrêmement vaste, nécessitant à la fois de nombreuses heures de calcul et des caractérisations post-mortem précises (TEM et XPS). La dynamique rapide et complexe du réseau cristallin suivant l’excitation électronique gagnerait à être suivie directement par diffraction élec-

tronique ultrarapide, ou par diffraction par rayons X résolues en temps. De nouvelles collaborations seraient utiles à ce stade, le LabHC ne disposant pas actuellement de tels outils et compétences.

## 6.4 Modélisation de l'excitation de matériaux non standards

Le niveau actuel de modélisation de l'interaction laser-matière se limite généralement à un aspect qualitatif, se concentrant sur la description de comportements singuliers dépendants du niveau d'intensité laser et du matériau considéré. Pourtant, la plupart des applications ne concerne pas des matériaux purs comme les métaux que nous avons étudiés mais plutôt des alliages ou des verres aux propriétés structurales complexes. Afin de proposer une simulation plus proche de l'expérience, de nouvelles méthodes sont envisagées pour étayer les connaissances et les données existantes, et si possible dépendantes de la dynamique d'excitation.

### 6.4.1 Propriétés des alliages inox par DFT

Nous prolongerons notre base de données électroniques par des calculs sur l'acier inoxydable qui est un matériau d'intérêt pour les applications industrielles alors que très peu d'études fondamentales ont été faites sur ses propriétés de transport hors équilibre. Elles devraient trouver un fort écho localement pour le projet EQUIPEX mais également dans la communauté internationale de structuration par laser. Bien qu'étant un métal comme les matériaux précédemment étudiés, la structure chimique de l'inox nécessite une méthode de modélisation différente. En effet, les métaux simples peuvent être modélisés via un ou deux atomes dans une structure cristalline non-défectueuse, comme les structures FCC, BCC ou HCP. L'inox cristallise dans une structure FCC, mais est constitué de nombreux éléments en solution solide. Ces derniers doivent donc être distribués de manière homogène dans le système étudié, ce qui implique la modélisation d'un grand nombre d'atomes. Dans notre cas, nous avons commencé l'étude avec des mailles de 108 atomes, ce qui correspond à 27 mailles élémentaires. En pourcentage atomique, l'inox 316L contient environ 65%, 0.1% 18%, 11%, 1%, 2%, 2% de Fe, C, Cr, Ni, Mo, Si et Mn, respectivement. La stratégie adoptée pour modéliser l'inox serait de considérer une composition différente constituée de 73 atomes de Fe, 21 de Cr et 14 de Ni soit 108 atomes. Les distributions homogènes de ces atomes dans la maille de 108 atomes ont été générées via la méthode Special Quasirandom Structures (SQS) développée à l'Institut Max Planck [87]. La modélisation nécessite d'optimiser les positions atomiques respectives et le paramètre de maille de manière à obtenir un système représentatif d'une situation réelle. Ensuite seulement, il sera possible de déterminer les quantités thermodynamiques, comme nous l'avons fait dans le chapitre 2 pour les corps purs.

Ces résultats pourront être utilisés dans le code hydrodynamique ESTHER afin de déterminer la température électronique atteinte lors d'une excitation, par exemple dans le cadre d'une excitation de surface. Des calculs de propriétés optiques seront également envisagés pour les températures électroniques ainsi déterminées. Enfin, par l'intermédiaire des données hors d'équilibre calculées, une mise en forme temporelle des impulsions pourra être employée sur des cibles d'inox pour exploiter la dynamique transitoire des propriétés électroniques.



### 6.4.2 Matériaux carbonés et diélectriques, vers la TD-DFT ?

Pour conclure sur ce chapitre de perspectives, une prospection sur les résultats accessibles par des méthodes de DFT dépendantes du temps (TD-DFT) est présentée ci-après pour des matériaux couramment employés au sein de la thématique interaction laser-matière, le carbone et le quartz.

La TD-DFT a récemment été développée pour décrire, à partir des premiers principes, la dynamique quantique d'électrons induite par un potentiel externe en fonction du temps. Le potentiel vecteur externe  $A_{ext}$  est lié dans ce cas au champ électrique du laser appliqué tel que  $\mathbf{E}_{laser}(t) = -d\mathbf{A}_{ext}/dt$ . Un potentiel vecteur induit, causé par la polarisation, est également nécessaire. La TD-DFT est actuellement déployée dans un régime de réponse linéaire mais également non-linéaire pour simuler la dynamique des électrons induits par une impulsion laser ultracourte. La méthode est couramment utilisée dans le cas des atomes isolés et des molécules irradiés par des impulsions laser mais plus rarement et difficilement appliquée à la dynamique des systèmes électroniques dans le cas de systèmes solides (de type bulk), irradiés par des impulsions ultracourtes [88]. Le processus physique clef cherchant à être simulé est le claquage optique qui produit de nombreuses paires électrons-trous. Celui-ci provoque une modification transitoire importante de la structure électronique, affectant les propriétés de transport. Ainsi, la TD-DFT est capable de traiter simultanément l'ionisation multiphotonique et tunnel que nous avons décrits au premier chapitre. Toutefois, les collisions électron-électron qui provoquent l'avalanche électronique ne sont pas inclus dans l'approximation actuelle de densité locale adiabatique (ALDA).

Les résultats escomptés par de telles simulations sont principalement liés à une détermination plus réaliste de la quantité d'électrons libres générés sous l'action et la propagation d'une impulsion laser ultrabrève sur un matériau à plus ou moins grand band-gap. Un exemple de calculs réalisés

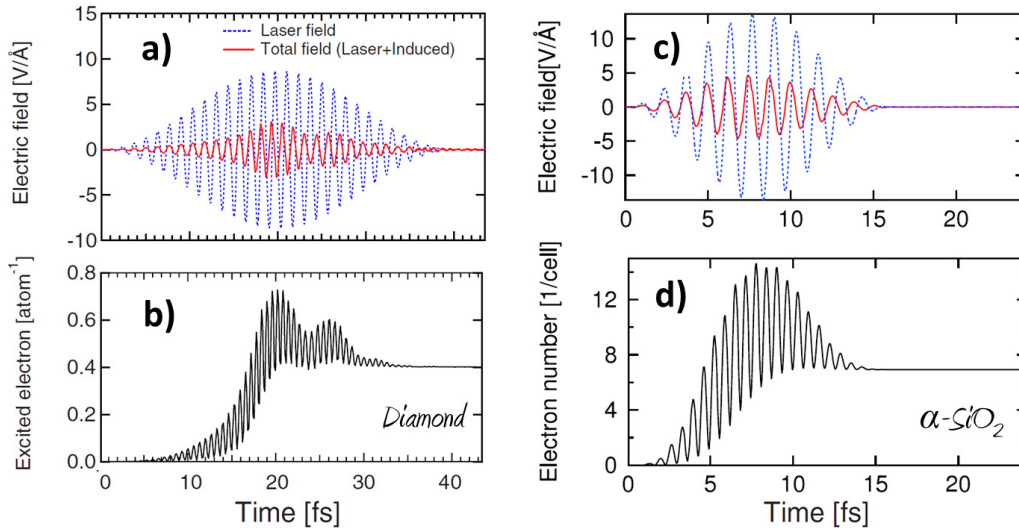


FIGURE 6.5 – a-b) Dynamique électronique reflétant le nombre d'électrons photo-excités par atome de carbone, calculée par TD-DFT en fonction du champ électrique laser incident (intensité maximale  $10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ , durée 40 fs - 400nm) dans une structure diamant [88]. c-d) Dynamique électronique calculée dans le  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (intensité maximale  $2.5 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ , durée 16 fs - 400nm) [89].

par T. Otobe de l'Advanced Photon Research Center de Kyoto (Japon) est présenté sur la figure 6.5. En réponse au champ électrique externe (Figures 6.5a-c), le nombre d'électrons croît dans la bande de conduction du matériau (Figures 6.5b-d) que ce soit dans le cas du diamant (b) ou du quartz (d). Il serait très pertinent de pouvoir associer de tels résultats d'évolution de la densité d'électrons excités à des calculs électromagnétiques de type FDTD, comme ceux proposés en début de ce chapitre pour apporter une vision plus aboutie des processus d'excitation et de relaxation des porteurs dépendants des conditions de focalisation et du matériau. Dans ces conditions, un contrôle précis des mécanismes d'excitation et d'ablation (fusion ultrarapide, exfoliation, ...) de matériaux carbonés serait envisageable pour améliorer les espèces favorables à un dépôt optimal de couches minces (en collaboration avec F. Bourquard et F. Garrelie). De même, une ingénierie aboutie de l'indice de réfraction 3D de diélectriques serait alors envisageable, permettant une fonctionnalisation et un façonnage de composants optiques, basés sur la maîtrise de la dynamique des porteurs en volume.

Les perspectives présentées ici ne sont bien sûr pas exhaustives et sont très fortement influencées par les actions en cours. Elles sont en partie réalisables sur une échelle de 3 à 4 ans, soit la durée typique pour une thèse ou le financement d'un projet. Leur réalisation dépendra principalement des moyens de calcul, financiers et humains obtenus et la poursuite de ces travaux est conditionnée par l'obtention de ces moyens. Les perspectives liées à l'expansion du plasma, à l'optimisation des espèces et la formation de nanoparticules ne sont pas discutées ici, faute de financements obtenus après 8 tentatives à travers 3 projets différents<sup>2</sup>. Ainsi, les actions proposées s'orientent plutôt vers la structuration (en surface ou en volume) et sur la dynamique microscopique des systèmes, qui constituent des travaux aujourd'hui soutenus à moyen terme, via les projets ANR DYLPSS et SMARTLASIR, le labex MANUTECH-SISE ou les financements locaux via l'UJM.

---

2. Citons les projets ANR JC ADSIM dédiés à l'insertion d'un code hydrodynamique dans une boucle adaptative déposés en 2008-2009, l'ANR Blanc PUSHOMAT sur l'optimisation de couches minces par mise en forme temporelle d'impulsions déposé en 2010-2012 et l'ANR Blanc FANTAUMAS déposé en 2012-2014 sur la LIBS à double-impulsions courtes.





# Bibliographie

- [1] F. Garrelie, J.P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud and O. Parriaux «*Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples*», **Optics Express** 19, 19150 (2011).
- [2] J.P. Colombier, F. Garrelie, N. Faure, S. Reynaud, M. Bounhalli, E. Audouard, R. Stoian, & F. Pigeon, «*Effects of electron-phonon coupling and electron diffusion on ripples growth on ultrafast-laser-irradiated metals*», **Journal of Applied Physics** 111, 024902 (2012).
- [3] J.P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, & R. Stoian, «*Guiding heat in laser ablation of metals on ultrafast timescales : an adaptive modeling approach on aluminum*», **New Journal of Physics** 14, 013039 (2012).
- [4] Y. Di Maio, J.P. Colombier, P. Cazottes, & E. Audouard, «*Ultrafast laser ablation characteristics of PZT ceramic : Analysis methods and comparison with metals*», **Optics and Laser Engineering** 50 (11), 1582-1591 (2012).
- [5] E. Bévilion, J.P. Colombier, V. Recoules, H. Zhang, C. Li & R. Stoian, «*Ultrafast Surface Plasmonic Switch in Non-Plasmonic Metals*», **arXiv** :1509.03182 (2015).
- [6] B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J.P. Colombier, M. Jourlin & E. Audouard, «*Controlled nano-structures formation by ultrafast laser pulses for color marking*», **Optics Express** 18 (3), 2913 (2010).
- [7] M.K. Bhuyan, P.K. Velpula, J.P. Colombier, T. Olivier, N. Faure, & R. Stoian, «*Single-shot high aspect ratio bulk nanostructuring of fused silica using chirp-controlled ultrafast laser Bessel beams*», **Applied Physics Letters** 104 (2), 021107 (2014).
- [8] C. Mauclair, M. Zamfirescu, J.P. Colombier, G. Cheng, K. Mishchik, E. Audouard, & R. Stoian, «*Control of ultrafast laser-induced bulk nanogratings in fused silica via pulse time envelopes*», **Optics Express** 20 (12), 12997-13005 (2012).
- [9] S. Heiroth, J. Koch, T. Lippert, A. Wokaun, D. Günther, F. Garrelie, & M. Guillermin, «*Laser ablation characteristics of yttria-doped zirconia in the nanosecond and femtosecond regimes*», **Journal of Applied Physics** 107, 014908 (2010).
- [10] F. Bourquard, J.P. Colombier, M. Guillermin, A.-S. Loir, C. Donnet, R. Stoian, & F. Garrelie, «*Temporal pulse shaping effects on aluminium and boron ablation plumes generated by ultrashort pulsed laser ablation and analyzed by time- and space-resolved optical spectroscopy*», **Applied Surface Science** 258 (23), p.9374-9378 (2012).
- [11] J.P. Colombier, P. Combis, E. Audouard & R. Stoian, «*High shock release in ultrafast laser irradiated metals : Scenario for material ejection*», **Physical Review B** 75, 104105 (2007).
- [12] M. Guillermin, J.P. Colombier, S. Valette, E. Audouard, F. Garrelie & R. Stoian, «*Optical emission and nanoparticle generation in Al plasmas using ultrashort laser pulses temporally optimized by real-time spectroscopic feedback*», **Physical Review B** 82, 035430 (2010).

- 
- [13] P. Balling & J. Schou, «*Femtosecond-laser ablation dynamics of dielectrics : basics and applications for thin films*», **Reports on Progress in Physics** **76**, 036502 (2013).
  - [14] E. G. Gamaly, «*The physics of ultra-short laser interaction with solids at non-relativistic intensities*», **Physics Report** **508**, 91-243 (2011).
  - [15] J.P. Colombier, P. Combis, E. Audouard & R. Stoian, «*Transient optical response of ultrafast nonequilibrium excited metals : Effects of an electron-electron contribution to collisional absorption*», **Physical Review E** **77**, 036409 (2008).
  - [16] G. Petite, «*Mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde en "flux intermédiaire"*», **Lasers et technologies femtosecondes**, 319 (2005).
  - [17] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto & G. L. Eesley, «*Femtosecond Studies of Nonequilibrium Electronic Processes in Metals*», **Physical Review Letters** **58**, 1680 (1987).
  - [18] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom & J. Bokor, «*Direct Measurement of Nonequilibrium Electron-Energy Distribution in Subpicosecond Laser-Heated Gold Films*», **Physical Review Letters** **68**, 2834 (1992).
  - [19] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, & G. Simon, «*Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses*», **Physical Review B**, **61**(17) 11437, (2000).
  - [20] B. Y. Mueller and B. Rethfeld, «*Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions*», **Physical Review B** **87**, 035139 (2013).
  - [21] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man, «*Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses*», **Sov. Phys. JETP** **39**, 375 (1974).
  - [22] C. Schäfer, H. M. Urbassek & L. V. Zhigilei, «*Metal ablation by picosecond laser pulses : a hybrid simulation*», **Physical Review B** **66**, 115404 (2002).
  - [23] J.P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic & E. Audouard, «*Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation*», **Physical Review B** **71**, 165405 (2005).
  - [24] J.P. Colombier, M. Guillermin, F. Garrelie, E. Audouard & R. Stoian, «*Simulations of controlled spectral emission of Al plasmas generated by temporally tailored laser Irradiation*», International Symposium on high power laser ablation 2010, **AIP Conference Proceedings** **1278**, 312-323 (2010).
  - [25] P. Combis, L. Videau & J.P. Colombier «*Traitement généralisé du déséquilibre thermique électrons-matière dans le code ESTHER*», Rapport CEA/DIF/DPTA/SPPE N°34/DO-(2012).
  - [26] E. Bévilion, J.P. Colombier, V. Recoules, & R. Stoian, «*Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium : A first-principles study*», **Physical Review B** **89**, 115117 (2014).
  - [27] E. Bévilion, J.P. Colombier, V. Recoules, & R. Stoian, «*First-principles calculations of heat capacities of ultrafast laser-excited electrons in metals*», **Applied Surface Science** **336**, 79-84 (2015).
  - [28] A. V. Bushman, I. V. Lomonosov & V. E. Fortov, «*Models of wide-range equations of state for matter under conditions of high energy density*», **Sov. Tech. Rev. B :Therm. Phys.** **5**, 1 (1993).
  - [29] W. Ebeling, A. Förster, V. Fortov, V. Griaznov, & A. Polishchuk, «*Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas*», (Teubner, Stuttgart 1991).
  - [30] K. V. Khishchenko, in «*Physics of Extreme States of Matter-2005 IPCP RAS*», Chernogolovka, 170-172 (in Russian) (2005).
  - [31] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, & S. I. Anisimov, «*Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation*», **Physical Review B** **65**, 092103 (2002).

- [32] J.P. Colombier, R. Stoian, E. Audouard, P. Combis, A. Rosenfeld, & I.V. Hertel, «*Controlling energy coupling and particle ejection in metallic surfaces irradiated by ultrashort laser pulses absorption*», **Applied Surface Science** 255 (24), 9597 (2009).
- [33] S. Mazevet, M. Torrent, V. Recoules & F. Jollet, «*Calculations of the transport properties within PAW formalism*», **High Energy Density Physics** 6 21 (2010).
- [34] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zerah, & X. Gonze, «*Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code. Application to the study of iron under pressure*», **Computational Materials Science** 42 337 (2008).
- [35] F. Bottin, S. Leroux, & S. Knyazev, «*Large scale ab initio calculations based on three levels of parallelization*», **Computational Materials Science** 42 329 (2008).
- [36] Z. Lin, L. V. Zhigilei, & V. Celli, «*Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium*», **Physical Review B** 77, 075133 (2008).
- [37] V. Recoules, J. Cl  rouin, G. Z  rah, P. M. Anglade, & S. Mazevet, «*Effect of intense laser irradiation on the lattice stability of semi-conductors and metals*», **Physical Review Letters** 96 055503 (2006).
- [38] D. V. Fisher, Z. Henis, S. Eliezer & J. Meyer-Ter-Vehn, «*Core holes, charge disorder, and transition from metallic to plasma properties in ultrashort pulse irradiation of metals*», **Laser and Particle Beams** 24, 81 (2006).
- [39] Handbook of optical constants of solids : ED Palik Ac-ademic, New York, (1985).
- [40] A. Borowiec & H. K. Haugen, «*Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses*», **Applied Physics Letters** 82, 4462 (2003).
- [41] F. Goutaland, J.P. Colombier, M.C. Sow, N. Ollier, & F. Vocanson, «*Laser-induced periodic alignment of Ag nanoparticles in soda-lime glass*», **Optics Express** 21 (26), 31789-31799 (2013).
- [42] J. Bonse, J. Kr  ger, S. H  hm, & A. Rosenfeld, «*Femtosecond laser-induced periodic surface structures*», **Journal of Laser Applications** 24, 042006 (2012).
- [43] R. Buividas, M. Mikutis, & S. Juodkazis, «*Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses : Recent advances*», **Progress in Quantum Electronics** 38 (3), 119 (2014).
- [44] J. E. Sipe, J.F. Young, J. S. Preston, & H. M. van Driel, «*Laser-induced periodic surface structure. I. Theory*», **Physical Review B** 27, 1141 (1983).
- [45] H. Raether, «*Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*», in Springer Tracts in Modern Physics (Springer, 1988), Vol. 111.
- [46] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, J. Vincenc Obona, V. Ocelik, A. J. Huis in 't Veld, & J. Th. M. de Hosson, «*Laser-induced periodic surface structures : Fingerprints of light localization*», **Physical Review B** 85, 075320 (2012).
- [47] J. Reif, O. Varlamova, & F. Costache, «*Femtosecond laser induced nanostructure formation : self-organization control parameters*», **Applied Physics A : Materials Science & Processing** 92, 1019(2008).
- [48] D. Dufft, A. Rosenfeld, S. K. Das, R. Grunwald, & J. Bonse, «*Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited : a comparative study on ZnO*», **Journal of Applied Physics** 105, 034908 (2009).
- [49] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, & K. Okamuro, «*Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse*», **Physical Review B** 79, 033409 (2009).

- 
- [50] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, J. Vincenc Obona, & A. J. Huis in 't Veld. «*Modeling laser-induced periodic surface structures : FDTD-feedback simulations*», **Journal of Applied Physics** 115, 103102 (2014).
  - [51] J. F. Young, J. E. Sipe, & H. M. van Driel, «*Laser-induced periodic surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium*», **Physical Review B** 30, 2001 (1984).
  - [52] J.P. Colombier, F. Garrelie, P. Brunet, A. Bruyère, F. Pigeon, R. Stoian & O. Parriaux, «*Plasmonic and Hydrodynamic Effects in Ultrafast Laser-Induced Periodic Surface Structures on Metals*», **Journal of Laser Micro/NanoEngineering** 7 (3) 362-368 (2012).
  - [53] X. Sedao, C. Maurice, F. Garrelie, J.P. Colombier, S. Reynaud, R. Quey, G. Blanc, & F. Pigeon «*Electron backscatter diffraction characterization of laser-induced periodic surface structures on nickel surface*», **Applied Surface Science** 302, 114-117 (2014).
  - [54] X. Sedao, C. Maurice, F. Garrelie, J.P. Colombier, S. Reynaud, R. Quey, & F. Pigeon, «*Influence of crystal orientation on the formation of femtosecond laser-induced periodic surface structures and lattice dislocations*», **Applied Physics Letters** 104, 171605 (2014).
  - [55] N. Georgiev, A. Pavlovska, & E. Bauer, «*Surface disordering without surface roughening*», **Physical Review B** 52, 2878 (1995).
  - [56] J.P. Colombier, P. Brunet, E. Bévilion, F. Garrelie, R. Stoian, C. Albu, S. Simion, M. Zamfirescu, & F. Pigeon, «*Génération de rides sub-microniques à la surface d'un métal irradié par des impulsions lasers femtosecondes : Effets plasmoniques et hydrodynamiques*», 21<sup>ème</sup> **Congrès Français de Mécanique** (2013).
  - [57] O. Varlamova, J. Reif, S. Varlamov, M. Bestehorn, «*Modeling of the laser polarization as control parameter in self-organized surface pattern*», **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** (2011).
  - [58] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, & E. E. B. Campbell, «*Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials*», **Physical Review B** 69, 054102 (2004).
  - [59] M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, M. Sentis, K. V. Khishchenko, & P. R. Levashov, «*Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals*», **Physical Review B** 75, 235414 (2007).
  - [60] E. Lescoute, L. Hallo, D. Hebert, B. Chimier, B. Etchessahar, V. T. Tikhonchuk, J. -M. Chevalier, & P. Combis, «*Experimental observations and modeling of nanoparticle formation in laser-produced expanding plasma*», **Physics of Plasma** 15, 063507 (2008).
  - [61] P. Lorazo, L. J. Lewis, & M. Meunier, «*Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation*», **Physical Review B** 73, 134108 (2006).
  - [62] J.P. Colombier, P. Combis, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, E. Audouard & R. Stoian, «*Optimizing energy coupling at ultrafast laser irradiated metal surfaces by tailoring intensity envelope*», **Physical Review B** 74, 224106 (2006).
  - [63] M. Guillermin, A. Klini, J.P. Colombier, F. Garrelie, D. Gray, C. Liebig, E. Audouard, C. Fotakis & R. Stoian, «*Tuning spectral properties of ultrafast laser ablation plasmas from brass using adaptive temporal pulse shaping*», **Optics express** 18, 11159-11172 (2010).
  - [64] Y. B. Zel'dovich & Y. P. Raizer, «*Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*», (New York : Academic) (1967).
  - [65] A. Voloshko, J.-P. Colombier, T. E. Itina, «*Comparison of laser ablation with spark discharge techniques used for nanoparticle production*», **Applied Surface Science** 336, 143-149 (2015).

- [66] J.P. Colombier, E. Audouard, & R. Stoian, «*Laser pulses designed in time by adaptive hydrodynamic modeling for optimizing ultrafast laser-metal interactions*», **Applied Physics A** 110 (3), 723-729 (2013).
- [67] P. Martin, S. Guizard, P. Daguzan, G. Petite, P. D'Oliveira, P. Meynadier, & M. Perdrix, «*Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals*», **Physical Review B** 55, 5799 (1997).
- [68] A. Couairon, L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, & A. Mysyrowicz, «*Filamentation and damage in fused silica induced by tightly focused femtosecond laser pulses*», **Physical Review B** 71, 125435 (2005).
- [69] I. M. Burakov, N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Mermillod-Blondin, E. Audouard, A. Rosenfeld, A. Husakou, & I. V. Hertel, «*Spatial distribution of refractive index variations induced in bulk fused silica by single ultrashort and short laser pulses*», **Journal of applied physics** 101 (4) 043506 (2007).
- [70] R. Stoian, K. Mishchik, G. Cheng, C. Maucclair, C. D'Amico, J.P. Colombier & M. Zamfirescu, «*Investigation and control of ultrafast laser-induced isotropic and anisotropic nanoscale-modulated index patterns in bulk fused silica*», **Optical Materials Express** 3 (10), 1755-1768 (2013).
- [71] R. Stoian, J.P. Colombier, C. Maucclair, G. Cheng, M.K. Bhuyan, & P.K. Velpula, «*Spatial and temporal laser pulse design for material processing on ultrafast scales*», **Applied Physics A** 114 (1), 119-127 (2014).
- [72] J. Durnin, J.J. Miceli, & J.H. Eberly, «*Diffraction-free beams*», **Physical Review Letters** 58, 1499 (1987).
- [73] F. Courvoisier, J. Zhang, M.K. Bhuyan, M. Jacquot, & J.M. Dudley, «*Applications of femtosecond Bessel beams to laser ablation*», **Applied Physics A** 112, 29 (2013).
- [74] C. Maucclair, «*Spatio-Temporal Ultrafast Laser Tailoring for Bulk Functionalization of Transparent Materials*», **Thèse de l'Université Jean Monnet** (2010).
- [75] B. E. Treeby & B. T. Cox, «*k-Wave : MATLAB toolbox for the simulation and reconstruction of photoacoustic wave-fields*», **Journal of Biomedical Optics**, 15 (2), 021314 (2010).
- [76] P.K. Velpula, M.K. Bhuyan, C. Maucclair, J.P. Colombier, & R. Stoian «*Ultrafast imaging of free carriers : controlled excitation with chirped ultrafast laser Bessel beams*», **SPIE LASE**, 896711-896711-8 (2014).
- [77] P.K. Velpula, M.K. Bhuyan, C. Maucclair, J.P. Colombier, & R. Stoian, «*Role of free carriers excited by ultrafast Bessel beams for sub-micron structuring applications*», Accepted in **Optical Engineering** (2014).
- [78] V. Schmidt, W. Husinsky, & G. Betz, «*Dynamics of Laser Desorption and Ablation of Metals at the Threshold on the Femtosecond Time Scale*», **Physical Review Letters** 85, 3516 (2000).
- [79] E. Axente, I.N. Mihailescu, J. Hermann, T. Itina, «*Ultrafast imaging of free carriers : controlled excitation with chirped ultrafast laser Bessel beams*», **Applied Physics Letters** 99, 081502 (2011).
- [80] M. Bounhalli, «*Dynamique de la formation de nanostructures périodiques par impulsions laser ultra-brèves sur une surface métallique*», **Thèse de l'Université Jean Monnet** (2011).
- [81] H. Zhang, S. A. Wolbers, D. M. Krol, J. I. Dijkhuis, & D. van Oosten, «*Modelling and experiments of self-reflectivity under femtosecond ablation conditions*», **arXiv :1402.4998 [physics.optics]** (2014).
- [82] Y. Shimotsuma, P. Kazansky, J. Qiu, & K. Hirao, «*Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses*», **Physical Review Letters** 91, 247405 (2003).
- [83] R Taylor, C. Hnatovsky, & E. Simova, «*Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass*», **Laser & Photonic Review** 2 (1-2), 26 (2008).

- [84] R. Buschlinger, S. Nolte, & U. Peschel, «*Self-organized pattern formation in laser-induced multiphoton ionization*», **Physical Review B** 89, 184306 (2014).
- [85] Z. Lin, R. A. Johnson, & L. V. Zhigilei, «*Computational study of the generation of crystal defects in a bcc metal target irradiated by short laser pulses*», **Physical Review B** 77, 214108 (2008).
- [86] R. Ahuja, J. M. Wills, B. Johansson, & Olle Eriksson, «*Crystal structures of Ti, Zr, and Hf under compression : Theory*», **Physical Review B** 48, 16269 (1993).
- [87] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, & J. E. Bernard, «*Special quasirandom structures*», **Physical Review Letters** 65, 353 (1990).
- [88] T. Otobe, M. Yamagiwa, J.-I. Iwata, K. Yabana, T. Nakatsukasa & G.F. Bertsch, «*First-principles electron dynamics simulation for optical breakdown of dielectrics under an intense laser field*», **Physical Review B** 77, 165104 (2008).
- [89] T. Otobe, K. Yabana, & J.-I. Iwata, «*First-principles calculation of the electron dynamics in crystalline  $SiO_2$* », **Journal of Physics : Condensed Matter** 21, 064224 (2009).

Troisième partie

Recueil de publications significatives





Dans cette dernière partie sont rassemblées quelques publications qui sont représentatives de mes activités de recherche successives, dans l'ordre chronologique. Cette sélection a pour objectif d'illustrer chacun des chapitres présentés dans le mémoire de recherche.

Le premier article concerne l'article majeur de mon travail de doctorat effectué au CEA/DIF concernant l'insertion et les conséquences d'un découplage thermique électron-phonon dans le code d'interaction laser-matière aujourd'hui nommé ESTHER :

- J.P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic & E. Audouard, «*Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation*», Physical Review B 71, 165405 (2005).

Le second article est consacré à une comparaison simulation-expérience de l'état d'ionisation du plasma induit et des nanoparticules générées pour le dépôt de couche mince :

- M. Guillermin, J.P. Colombier, S. Valette, E. Audouard, F. Garrelie & R. Stoian. «*Optical emission and nanoparticle generation in Al plasmas using ultrashort laser pulses temporally optimized by real-time spectroscopic feedback*», Physical Review B 82, 035430 (2010).

Le troisième article sélectionné est représentatif des premiers résultats obtenus sur la génération de LIPSS, dans le contexte d'une excitation plasmonique sur réseau et ayant alimenté le questionnement sur les modifications transitoires des indices optiques :

- F. Garrelie, J.P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud & O. Parriaux «*Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples*», **Optics Express** 19, 19150 (2011).

Le quatrième article discute des résultats d'optimisation du code hydrodynamique d'interaction laser-matière ESTHER, réalisée au moyen d'une boucle adaptative :

- J.P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, & R. Stoian, «*Guiding heat in laser ablation of metals on ultrafast timescales : an adaptive modeling approach on aluminum*», New Journal of Physics 14, 013039 (2012).

Le cinquième article se focalise sur l'utilisation de faisceaux non-diffractifs de type Bessel pour la structuration en volume. Les résultats expérimentaux s'interprètent très bien à partir du dépôt d'énergie estimé par la résolution de l'équation de Schrödinger non-linéaire :

- M.K. Bhuyan, P.K. Velpula, J.P. Colombier, T. Olivier, N. Faure, & R. Stoian, «*Single-shot high aspect ratio bulk nanostructuring of fused silica using chirp-controlled ultrafast laser Bessel beams*», Applied Physics Letters 104 (2), 021107 (2014).

Enfin, le dernier article est dédié au changement de la structure de bandes de quelques métaux lorsqu'ils sont soumis à une température électronique élevée à densité solide. Les conséquences sur la capacité, la pression et le nombre d'électrons libres sont discutées en fonction du changement d'écrantage :

- E. Bévilion, J.P. Colombier, V. Recoules, & R. Stoian, «*Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium : A first-principles study*», Physical Review B 89, 115117 (2014).



**Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation**J. P. Colombier,<sup>1,2</sup> P. Combis,<sup>1</sup> F. Bonneau,<sup>1</sup> R. Le Harzic,<sup>2</sup> and E. Audouard<sup>2</sup><sup>1</sup>CEA/DAM Ile de France, Dept. de Physique Théorique et Appliquée, B.P. 12, 91680 Bruyères-le-Châtel, France<sup>2</sup>Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation (TSI), Université Jean Monnet, UMR CNRS 5516, 42000 Saint-Etienne, France

(Received 17 December 2004; published 6 April 2005)

Ablation of Cu and Al targets has been performed with 170 fs laser pulses in the intensity range of  $10^{12}$ – $10^{14}$  W cm<sup>-2</sup>. We compare the measured removal depth with 1D hydrodynamic simulations. The electron-ion temperature decoupling is taken into account using the standard two-temperature model. The influence of the early heat transfer by electronic thermal conduction on hydrodynamic material expansion and mechanical behavior is investigated. A good agreement between experimental and numerical matter ablation rates shows the importance of including solid-to-vapor evolution of the metal in the current modeling of the laser matter interaction.

DOI: 10.1103/PhysRevB.71.165406

PACS number(s): 61.80.Az, 72.15.Cz, 79.20.Ap

**I. INTRODUCTION**

Ultrafast phenomena driven by subpicosecond laser pulses have been the subject of thorough investigation for many years in order to explain the ablation of solid materials.<sup>1–4</sup> As opposed to the laser-dielectric interaction where thermal and athermal ablation regimes probably takes place,<sup>5–7</sup> the laser-metal interaction is mainly governed by the thermal ablation one.<sup>6,8</sup> The laser energy is absorbed by the free electrons first. The pulse duration being shorter than the electron-phonon relaxation time ( $\tau_{e-ph} \sim 10^{-12}$  s), electrons and ions subsystems must be considered separately. The “two-temperature model” (TTM) describes the thermal transport of energy by the electrons and the energy transfer from the electrons to the lattice.<sup>9</sup>

Numerous theoretical and experimental previous works have been devoted to the study of the matter ablation with a single laser pulse. Experimental irradiation conditions in current applications are largely investigated to optimize the ablation rate: pulse duration,<sup>10</sup> fluence,<sup>11</sup> and background gas.<sup>12,13</sup> However, a complete view including all the relevant physical mechanisms is still lacking. To get a better understanding of the ablation process and to extend the results into situations not covered by the experiments, two kinds of investigations are put at work: (i) a complete identification of the various physical mechanisms responsible for the material removal from the surface and (ii) an evaluation of the impact of these various processes on the amount of ablated matter. In the works previously addressed, few calculations are able to provide a direct comparison with experiments. Most of them are focused on thermal transport and a more detailed description of the physical processes occurring in the material has to be incorporated to really describe the whole ablation process. Among these, works based on hydrodynamic modeling<sup>1,2,14,15</sup> have been recently associated to the TTM to describe the ablation process. To overcome the drawbacks of a material fluid treatment, a mechanical extension of the TTM has been proposed to model the ultrafast thermomechanical behavior of a metal film.<sup>16</sup> Works based on molecular dynamics allow access to the influence of the ultrafast energy deposition on the thermal and mechanical evolution proper-

ties of the material.<sup>17,18</sup> With a different approach, other authors have performed a microscopic analysis of the mechanisms of ultrashort pulse laser melting by means of a hybrid molecular-dynamic and fluid modelization.<sup>3,4</sup>

From all these investigations, it appears that none of these effects may be neglected to reproduce the features of the damage resulting from an ultrashort laser irradiation. Moreover, there is a lack of investigations which combine experimental and theoretical results so that current models are still questionable. In the present simulations, the TTM provides energy deposition in an expanding material intimately correlated with the processes governing the ablation in the ultrashort pulse case, which is a specificity of our hydrodynamic approach. Simulation results give useful insight into the presented experiment data.

Transport properties of electrons are not very well understood in nonequilibrium electron-ion systems. However, the comprehension of these phenomena in the context of ultrafast interaction is essential not only for fundamental purposes but also for micromachining applications. A precise description of the effect of the electronic temperature on the absorption seems to be still unsettled,<sup>19–21</sup> and it has not been taken into account in the presented calculations. Nevertheless, the model employed in this work uses a large set of current available data.

Obviously, numerical calculations are always requiring additional information such as electron-phonon or electron-electron relaxation times, which may be extracted, from experimental data.<sup>22,23</sup> Reciprocally, comparison between simulations and experiments allows us to validate physical data introduced into the theoretical models. For instance, we shall see in the following that the measure of the pressure variation with time inside the material would be very informative. These data, however, are difficult to measure with a high accuracy. By contrast, experimental measure of laser ablation rate seems to be easier to be obtained and compared with numerical simulations.

In this article, numerical and experimental results on ablated matter are reported. For this purpose, the TTM is inserted into a hydrodynamic code in order to describe the material removal. First we detail the physical processes which are taken into account in our computations within the

framework of hydrodynamical modeling. Then, the effects caused by relaxation processes on the evolution of shock waves are examined. We next present the experiments that have been performed to obtain ablation depth measurements as a function of the laser fluence. Finally, our discussions are based on the results of numerical simulations on Cu and Al samples compared with specific experimental measurements.

## II. THEORETICAL MODEL

To represent numerically the interaction between the laser and the metallic target, we used a 1D Lagrangian hydrodynamic code.<sup>24</sup> Solving the Helmholtz wave equation permitted us to determine the electromagnetic field through the region illuminated by the laser. The deposited energy is then deduced using the Joule-Lenz law. A precise result for the absorption from an arbitrary medium can be obtained from the direct solution of the equation for the electromagnetic field. Let us consider a planar wave propagating along the  $z$  axis. We write the following Helmholtz equation for the complex amplitude of the electric field  $E_z$  with frequency  $\omega$ :

$$\Delta E_z - \nabla \nabla E_z + \left(1 + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma(T, \rho)\right) \frac{\omega^2}{c^2} E_z = 0, \quad (1)$$

where  $\sigma(T, \rho)$  is the complex conductivity and  $c$  is the light speed. The function  $\sigma$  is calculated as a function of the density  $\rho(z)$  and the temperature  $T(z)$ . The relative permittivity of the medium is supposed to be equal to the unity in the case of a metal target. These simulations need accurate data such as transport coefficients in solids, liquids, vapors, and dense or diluted plasmas, specially refractive indices,<sup>25</sup> electric and thermal conductivities,<sup>26</sup> and mechanical properties such as material strength. The evolution of the irradiated target is governed by the fluid hydrodynamic and heat diffusion equations connected with a multi-phase equation of state (EOS). Thermodynamic functions that realistically describe characteristics of metal properties in various parts of the phase diagram are needed. Such a set of different metal EOS is generated by means of a numerical tool developed by the authors of Ref. 27. As an illustration of the EOS used, Fig. 1 displays isobars in the phase diagram temperature-specific energy of the copper for a wide range of pressures. Such data reveal the dependence on the thermodynamic properties of the melting and vaporization processes.

The mechanical propagation of shock waves and fracture are also simulated. Elastoplasticity is described by a strain-rate-independent model (relevant to high strain rate conditions at high pressure, typically beyond 10 GPa), which accounts for pressure-, temperature- and strain-dependent yield strength and shear modulus.<sup>28</sup> Laser-induced stresses are the combination of the hydrostatic pressure and the response to the shearing deformation. In the temperature range of interest here, the effect of radiative energy transport on the hydrodynamic motion is negligible. Hence we ignore energy transport by radiation when solving the hydrodynamic equations.

Ultrashort laser irradiation and the associated ionic and electronic temperature decoupling require us to introduce specific electronic parameters. We assume that free electrons

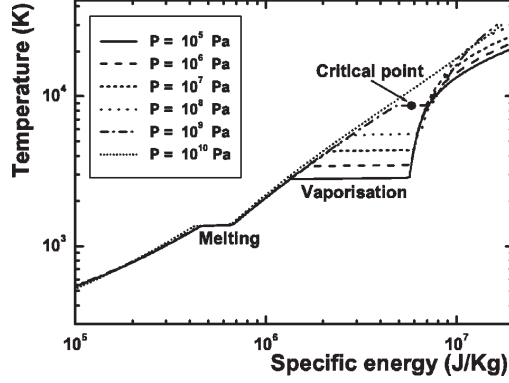


FIG. 1. The representation of isobars in a phase diagram of the copper EOS in the region of phase transitions.

form a thermal distribution during the interaction and use the Fermi-Dirac distribution to determine the electron properties (energy, pressure, and heat capacity) as a function of the density and the temperature.<sup>29</sup> The evanescent electromagnetic wave is absorbed by the electrons. In our range of intensity, they are quickly heated at a temperature of few eV. During and after the pulse, the energy diffuses among the electrons and is then transferred to the lattice. Classical heat diffusion plays a significant role as soon as a thermal gradient occurs in the material. Diffusion processes are described by the following equations:

$$\rho C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla (K_e \nabla T_e) - \gamma(T_e - T_i) + S, \quad (2)$$

$$\rho C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \nabla (K_i \nabla T_i) + \gamma(T_e - T_i), \quad (3)$$

where  $T$ ,  $C$ , and  $K$  are the temperature, the specific heat, and the thermal conductivity, respectively. Indices “e” and “i” stand for electron and ion species.  $\rho$  is the mass density.  $\gamma$  characterizes the rate of energy exchange between the two subsystems and  $S$  is the space- and time-dependent laser source term determined by the Joule-Lenz law. Introduction of the TTM in a hydro-code allows us to take into account the density dependence of both specific heats and conductivities.  $C_e(T_e, \rho)$  is calculated with the Fermi model using  $\rho$ -dependent chemical potentials.<sup>29</sup> The electron thermal conductivity  $K_e$  is commonly expressed in the form<sup>30</sup>

$$K_e = \alpha \frac{(\theta_e^2 + 0.16)^{5/4} (\theta_e^2 + 0.44)}{(\theta_e^2 + 0.092)^{1/2} (\theta_e^2 + \beta \theta_i)} \theta_e, \quad (4)$$

where  $\theta_e$  and  $\theta_i$  are electron and ion temperature normalized to the Fermi temperature ( $\theta_e = T_e/T_F$ ,  $\theta_i = T_i/T_F$ ) and  $\alpha$ ,  $\beta$  are material-dependent parameters.<sup>3,31</sup> The linear variation of the coupling term with  $(T_e - T_i)$  is classic in TTM: we have taken  $\gamma = \gamma_0$  as  $3 \times 10^{16} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-3}$  for copper<sup>22</sup> and  $3 \times 10^{17} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-3}$  for aluminum.<sup>20</sup> It must be noticed that the values of  $K_e$  and  $\gamma$  are subject to considerable uncertainty in literature.<sup>3</sup> To accurately describe the ultrafast response,

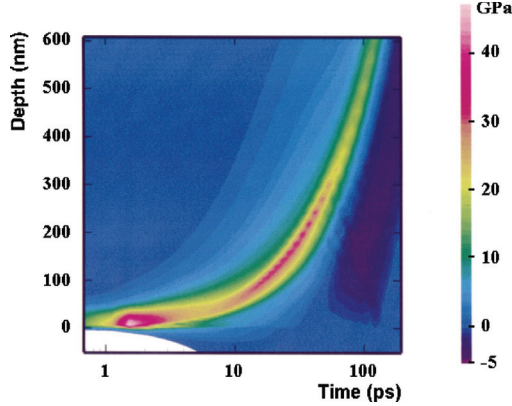


FIG. 2. (Color online) The contour plots of the stress resulting from the irradiation of a copper target by a 170 fs,  $10 \text{ J cm}^{-2}$  laser pulse.

we incorporate electronic pressure into the set of hydrodynamic equations. The system of equations for electron and ion subsystems can be written in the Lagrangian form:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_e}{\partial t} &= -p_e \frac{\partial V}{\partial t}, & \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial t} &= -p_i \frac{\partial V}{\partial t}, \\ \frac{\partial u}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial m}(p_e + p_i), & \frac{\partial V}{\partial t} &= \frac{\partial u}{\partial m}, \end{aligned} \quad (5)$$

where  $u$  is the fluid velocity,  $m$  is the mass and  $V$  is the specific volume.  $p_e$ ,  $\varepsilon_e$ ,  $p_i$ ,  $\varepsilon_i$  are the pressure and the specific energy of electrons and ions. Equations (2)–(5) connected with a multiphase equation of state (EOS)<sup>27</sup> constitute a self-consistent description of the matter evolution. However, the pressure  $p(T_e = T_i)$  provided by this EOS is the sum of the electronic and ionic pressures at the equilibrium and has to be replaced by the sum of these two contributions out of equilibrium. The electronic pressure is independently determined by means of the standard fermion gas model. As a consequence, the total pressure used in the above calculations is determined as  $p(T_e \neq T_i) = p_e(T_e) - p_e(T_i) + p_i(T_i)$ .

### III. SIMULATIONS AND ANALYSIS

To start with, the interaction of a  $10 \text{ J cm}^{-2}$ , 170 fs FWHM Gaussian pulse at 800 nm wavelength with a copper target is investigated. Figure 2 shows the space-time evolution of the induced stress. The metal surface is heated to a maximum of 2950 K, 30 ps after the irradiation. At this time, the free surface expands in a liquid state with a velocity of  $400 \text{ ms}^{-1}$ . Due to the electron heating, an electronic compression wave appears at the end of the laser pulse. The electron-ion energy exchange results in a significant increase in the ionic pressure, which propagates inside the metal. Behind the shock, tensile stress occurs associated with very high strain rate around  $10^9 \text{ s}^{-1}$ .

In order to study the sensitivity of the above results with respect to the physical parameters, we compare in Fig. 3 the

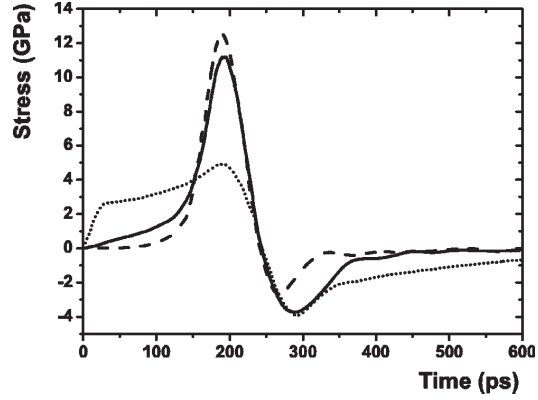


FIG. 3. The time evolution of the stress in copper at  $1 \mu\text{m}$  depth resulting from a 170 fs,  $10 \text{ J cm}^{-2}$  laser pulse. Standard conditions :  $\gamma = \gamma_0$  and  $K_e = K_{e0}$  (solid line),  $\gamma = 5 \gamma_0$  (dashed line), and  $K_e = 10 K_{e0}$  (dotted line).

time variation of the computed stress at  $1 \mu\text{m}$  depth under standard conditions ( $\gamma = \gamma_0$  and  $K_e = K_{e0}$ ) with those obtained with an increased coupling factor or electronic conductivity.

In the first hundred picoseconds, the stress growth is directly related to the heating depth. The increased coupling factor leads to a steeper thermal gradient and a lower temperature at  $1 \mu\text{m}$  depth compared to the other situations. The resulting stress is therefore lower in this case. The peak of the shock wave, propagating from the surface, reaches the  $1 \mu\text{m}$  depth at 200 ps. Increasing the coupling factor accelerates the energy transfer from the electrons to the lattice and results in higher compression. Inversely, an enhanced electronic conductivity spreads the energy spatial profile and yields reduced stresses. It must be noticed that in the three cases, the compression is followed by a high tensile stress greater than the characteristic tensile strength of the material. Nevertheless, the loading in tension is not long enough (150 ps) to induce a fracture in the medium.<sup>32,33</sup> The shock duration and intensity provide a good signature of the balance between the electronic diffusion and the electron-ion coupling. Further improvements will be discussed in the following.

To obtain local information on the energy transfer induced by a femtosecond laser irradiation, a high-resolution time measurement of the stress reaching the rear side of a thin sample could be achieved.<sup>34,35</sup> Such experimental records could be directly compared with our simulations which would lead us to refine the  $(\gamma, K_e)$  physical values accordingly. To validate the computation, we performed ablation measurements and compared them to the current simulations using standard values of  $(\gamma, K_e)$  for aluminum and copper samples.

### IV. EXPERIMENT DETAILS

Ultrashort laser pulses are generated by an amplified all solid-state Ti:sapphire laser chain. Low energy pulses are

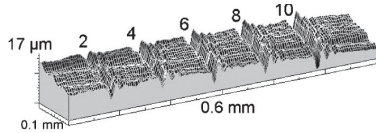


FIG. 4. The SEM picture of machined-groove profiles, from two to ten passes, on a copper sample.

extracted from a mode-locked oscillator (1.6 nJ/pulse, 80 MHz, 800 nm, 120 fs). The pulses are then injected into an amplifying chain including an optical pulse stretcher, a regenerative amplifier associated with a two-pass amplifier using a 20 W Nd:YLF laser as pumping source, and a pulse compressor. Linearly polarized pulses with wavelength centered around 800 nm, an energy of 1.5 mJ at 1 kHz repetition rate, and typical duration of 170 fs were delivered. The samples are mounted on a three-motorized-axes system with 0.5  $\mu\text{m}$  accuracy. Experiments are performed in the image plane of an aperture placed before the objective. The resulting spatial laser profile on sample is “top hat” so that borders and spurious conical drilling effects are reduced. Focusing objectives of 25 or 10 mm focal lengths are used to obtain fluences in a range of 0.5 to 35  $\text{J cm}^{-2}$  with the same beam size, 16  $\mu\text{m}$  in diameter, in the image plane.

For ablation depth measurements, grooves are machined by moving the sample.<sup>36</sup> The sample speed is adapted such that each point on the groove axis undergoes eight consecutive irradiations at each target pass. The number of times the sample passes in front of the fixed beam can be adjusted. Figure 4 shows a scanning electron microscopy (SEM) picture of the machined grooves on copper for two, four, six, eight, and ten passes. The groove depth is measured using an optical profilometer with a 10 nm depth resolution. The ablation rates for each groove are deduced taking into account the sample speed, the repetition rate of the laser, the beam size, and the number of passes. For each energy density, an averaged ablation rate is determined and the number of passes has been chosen to obtain reproducible results. From these experiments on copper and aluminum targets, we evaluate, for different fluences, an ablation depth averaged over a few tens of laser shots. The theoretical ablation depth is deduced from 1D numerical simulations using a criterion discussed hereafter.

## V. RESULTS AND DISCUSSION

At moderate fluence, the propagation of the shock wave induced by the energy deposition on the lattice causes the surface expansion at very high speed and significant nonuniform strain rates. Simultaneously, the surface of the target is melted or vaporized as soon as the conditions of temperature and density required are fulfilled. High strain rates can turn the liquid region into an ensemble of droplets and ablation follows. This process is called the homogeneous nucleation.<sup>37</sup> Unfortunately, quantitative values on the formation and ejection of liquid droplets are difficult to access because the interfacial solid-liquid microscopic properties of

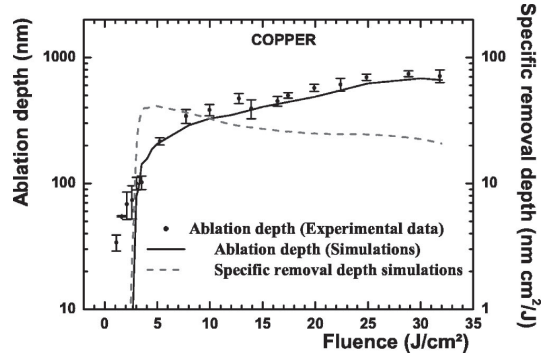


FIG. 5. The experimental and numerical (solid line) ablation depth as a function of the laser fluence on a copper target obtained with a 170 fs laser pulse. The dashed line shows evolution of the specific removal rate.

the nucleation centers are not accurately known. Nevertheless, in our simulation we can consider that the liquid layer accelerated outside the target corresponds to the ablated matter. Large values of strain rates ( $10^9 \text{ s}^{-1}$ ) indeed signal that droplet formation may occur and are sufficient to produce ablation. At higher fluence, the surface is strongly vaporized. The gas expands near the free surface and compresses the internal matter. The vaporized part of the target added to the fraction of the above-defined liquid layer constitute the calculated ablated matter. Experimental results on ablation of copper and aluminum are compared with the numerical estimates in Figs 5 and 6.

Sharp numerical ablation thresholds are visible at 3 and 0.5  $\text{J cm}^{-2}$  for Cu and Al targets, respectively. At high fluence, the ablation saturates for both materials. This saturation occurs mainly for two reasons. Vaporization and subsequent gas expansion consume energy that does not contribute to the ablation process. Moreover, the liquid layer confinement

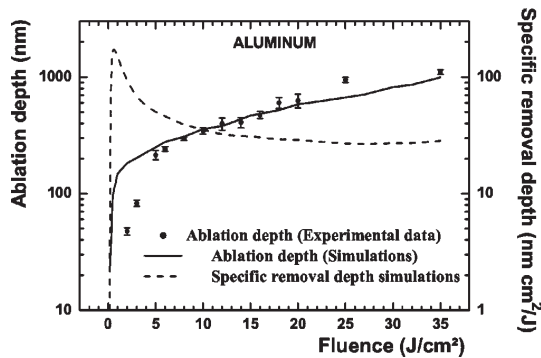


FIG. 6. The experimental and numerical (solid line) ablation depth as a function of the laser fluence on an aluminum target obtained with a 170 fs laser pulse. The dashed line shows evolution of the specific removal rate.



increases as far as the gas expands and limits the liquid removal.

As defined by Feit *et al.*,<sup>7</sup> a specific removal depth, i.e., depth removed per unit of incident fluence, could be a relevant parameter to estimate the ablation efficiency at a fixed pulse duration. Calculations of this quantity are carried out as a function of the laser fluence. The dashed curve presented in Fig. 6 indicates a maximum value of  $0.5 \text{ J cm}^{-2}$  in the aluminum case. The curve is smoother for copper in Fig. 5 and the maximum specific removal depth is reached at a fluence around  $5 \text{ J cm}^{-2}$ . This point corresponds to the occurrence of a critical behavior which confirms a change in the hydrodynamic behavior. While the thickness of the liquid layer grows with the incident energy, the specific removal depth rises. Afterwards, when the gas expansion starts, a growing part of the laser energy is transformed in kinetic energy and the specific removal depth drops. This suggests that an optimum material removal exists and refers to the situation when the surface vaporization is limited. It appears that this quantity is relevant for material processing which can be optimized by operating at this optimal fluence.

At low fluence, a noticeable discrepancy arises between the experimental and numerical results. The calculated ablated matter for a copper target is below the experimental results, while for an aluminum target, numerical results are above. We suspect that electron transport properties should be further improved. It has been shown that a significant decrease in the electrical conductivity may take place as a result of the electronic temperature increase,<sup>19</sup> which our model discards. However, the experimental measurements and the theoretical calculations come to a reasonable agreement at higher fluence. As it has been shown by Fisher *et al.*,<sup>20</sup> in the vicinity of an 800 nm wavelength, the interband absorption occurring in an aluminum target decreases with increasing temperature. The authors show that, with 50 fs laser pulses, the absorption coefficient presents a minimum near the ablation threshold, at  $5 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$  laser intensity. The evolution of interband absorption with the temperature is not taken into account in our calculations. Consequently, we may overestimate the energy absorbed in this intensity region.

For copper, the simulation overestimates the ablation threshold. This can be due to a deficit of physical process comprehension or to the inaccuracy of the parameters introduced in the model. No single value of  $\gamma$  or  $K_e$  can perfectly fit the sets of data shown in Figs. 5 and 6. As for the discussion of pressure presented above, one can think that a change in  $\gamma$  or  $K_e$  has a similar effect on the threshold fluence  $F_{Th}$ . Therefore, it is interesting to investigate the fluence threshold dependence on  $\gamma$  and  $K_e$ . A parametric analysis has been performed for a copper target. Figure 7 displays the threshold fluence which has been obtained for different parameter couples  $(\gamma, K_e=K_{e0})$  and  $(\gamma=\gamma_0, K_e)$ . The deposited energy with lower thermal conductivity or higher coupling factor can penetrate deeper into the material. As a consequence,  $F_{Th}$  is lowered with respect to that of the reference case  $(\gamma_0, K_{e0})$  and would be comparable with experimental data in the vicinity of the threshold. However, simulations performed in these conditions have shown a higher disagreement with experimental data at higher fluence due to an earlier expanded

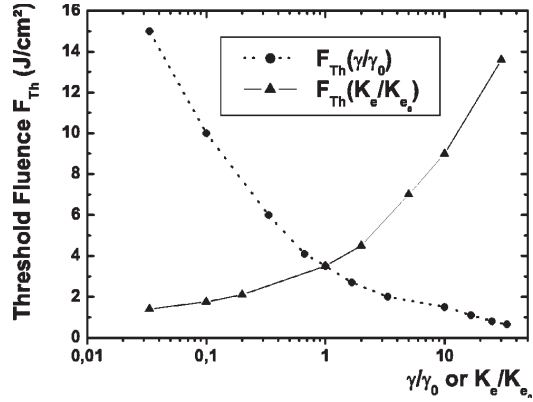


FIG. 7. The calculation of the threshold fluence dependence on the coupling parameter  $\gamma$  and the electronic conductivity  $K_e$  for copper. Simulations are performed for different ratios of the standard value of one parameter remaining and the second one constant. Consequently, the intersection of curves coincides with the value used in the calculation of the ablation rate presented in Fig. 5.

vapor. On the contrary, for a reduced  $\gamma$  or an enhanced  $K_e$  value,  $F_{Th}$  increased and the ablation depth at high fluence is overestimated.

Results obtained with one-temperature simulations evidence the importance of the TTM to reproduce the experimental results. The good agreement obtained between experimental data and simulations underlines the need of coupling the TTM model with a hydrodynamic code for ablation simulations in metals. Numerical results presented in this paper give an overall description of processes occurring during ultrashort laser ablation experiments.

## VI. CONCLUSION

In this paper, we have reported new results on the interaction of femtosecond laser pulses with metal targets at intensities up to  $10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ . Numerical computations were carried out by means of a 1D hydrodynamic code describing the laser field absorption and the subsequent phase transitions of matter. Simulations were compared to original ablation experiments performed on aluminum and copper samples. The behavior of the ablation depth as a function of laser fluence confirms the importance of the use of a specific two-temperature equation of state and hydrodynamics. An optimum condition for laser fluence has been identified and could provide a precious information for efficient material processing. We have highlighted that the ablation process is not only governed by electronic diffusion but also by the high shock formation and propagation. The differences between experimental and numerical results remain, however, more pronounced for low laser fluences.

We took great care to extend the metal properties to the nonequilibrium case. Nevertheless, inclusion of realistic material parameters, such as the sophisticated band structure of metals or various scattering mechanisms, would allow calcu-



lations with more accuracy. Also, a full nonequilibrium treatment should take into account the conductivity dependence with both electron-electron and electron-phonon collisions. This work is in progress and implies an elaborate optical absorption model more suitable for ultrashort laser pulse.

Simulations suggest that the in-depth stresses induced by an ultrashort laser pulse provide information of the matter

dynamics in time, with which experimental pressure measurements could be compared. In particular, because it develops over temporal scales larger than the energy deposition one, the characteristic shape of the delayed shock conveys information about the interaction physics and it should thus supply a promising way for exploring matter distortions upon picosecond time scales.

- <sup>1</sup>A. M. Komashko, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, M. D. Perry, and P. S. Banks, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **A69**, Suppl. S95 (1999).
- <sup>2</sup>S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Droff, J. Margot, and M. Sabsabi, *Phys. Rev. E* **66**, 066415 (2002).
- <sup>3</sup>C. Schäfer, H. M. Urbassek, and L. V. Zhigilei, *Phys. Rev. B* **66**, 115404 (2002).
- <sup>4</sup>D. S. Ivanov and L. V. Zhigilei, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105701 (2003).
- <sup>5</sup>R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, I. V. Hertel, N. M. Bulgakova, and E. E. B. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097603 (2002).
- <sup>6</sup>N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and E. E. B. Campbell, *Phys. Rev. B* **69**, 054102 (2004).
- <sup>7</sup>M. D. Feit, A. M. Komashko, A. M. Rubenchik, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **79**, 1657 (2004).
- <sup>8</sup>E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, and V. T. Tikhonchuk, *Phys. Plasmas* **9**, 949 (2002).
- <sup>9</sup>S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **66**, 776 (1974) [*Sov. Phys. JETP* **39**, 375 (1974)].
- <sup>10</sup>B. Sallé, O. Gobert, P. Meynadier, M. Perdrix, G. Petite, and A. Semerok, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **A69**, Suppl. S381 (1999).
- <sup>11</sup>S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tnnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2716 (1997).
- <sup>12</sup>A. E. Wynne, B. C. Stuart, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **A76**, 373 (2003).
- <sup>13</sup>S. Preuss, A. Demchuk, and M. Stuke, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **A61**, 33 (1995).
- <sup>14</sup>K. Eidmann, J. Meyer-ter-Vehn, T. Schlegel, and S. Hüller, *Phys. Rev. E* **62**, 1202 (2000).
- <sup>15</sup>Y. V. Afanasiev, B. N. Chichkov, N. N. Demchenko, V. A. Isakov, and I. N. Zavestovskaya, 28th Conference on Controlled Fusion and Plasma Phys. Funchal, ECA 25A, (2001), p. 2021.
- <sup>16</sup>J. K. Chen, J. E. Beraun, L. E. Grimes, and D. Y. Tzou, *Int. J. Solids Struct.* **39**, 3199 (2002).
- <sup>17</sup>D. Perez and L. J. Lewis, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 255504 (2002).
- <sup>18</sup>P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 225502 (2003).
- <sup>19</sup>H. M. Milchberg, R. R. Freeman, S. C. Davey, and R. M. More, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2364 (1988).
- <sup>20</sup>D. Fisher, M. Fraenkel, Z. Henis, E. Moshe, and S. Eliezer, *Phys. Rev. E* **65**, 016409 (2001).
- <sup>21</sup>B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon, *Phys. Rev. B* **65**, 214303 (2002).
- <sup>22</sup>P. B. Corkum, F. Brunel, N. K. Sherman, and T. Srinivasan-Rao, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2886 (1988).
- <sup>23</sup>V. E. Gusev and O. B. Wright, *Phys. Rev. B* **57**, 2878 (1998).
- <sup>24</sup>F. Bonneau, P. Combis, J. L. Rullier, J. Vienne, B. Bertussi, M. Commandré, L. Gallais, J. Y. Natoli, I. Bertron, F. Malaise, and J. T. Donohue, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **B78**, 447 (2004).
- <sup>25</sup>E. Palik, *Hand book of Optical Constants of Solids* (Academic, London 1985).
- <sup>26</sup>W. Ebeling, A. Förster, V. Fortov, V. Griaznov, and A. Polishchuk: *Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas* (Teubner, Stuttgart 1991).
- <sup>27</sup>A. V. Bushman, I. V. Lomonosov, and V. E. Fortov, *Sov. Technol. Rev. B* **5**, 1 (1993).
- <sup>28</sup>D. J. Steinberg, S. G. Cochran, and M. W. Guinan, *J. Appl. Phys.* **51**, 1498 (1980).
- <sup>29</sup>N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, New York, 1976).
- <sup>30</sup>S. I. Anisimov and B. Rethfeld, *Proc. SPIE* **3093**, 192 (1997).
- <sup>31</sup>X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee, and M. C. Downer, *Phys. Rev. B* **50**, 8016 (1994).
- <sup>32</sup>F. R. Tuler, and B. M. Butcher, *Int. J. Fract. Mech.* **4**, 431 (1968).
- <sup>33</sup>V. I. Romanchenko and G. V. Stepanov, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **21**, 555 (1981).
- <sup>34</sup>L. TOLLIER and R. Fabbro, *J. Appl. Phys.* **83**, 1224 (1997).
- <sup>35</sup>J. P. Romain, F. Bonneau, G. Dayma, M. Boustie, T. de Rességuier, and P. Combis, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 10793 (2002).
- <sup>36</sup>R. Le Harzic, Ph.D. thesis, Université de Saint-Etienne, 2002.
- <sup>37</sup>B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. Von der Linde, and S. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **65**, 092103 (2002).

# Optical emission and nanoparticle generation in Al plasmas using ultrashort laser pulses temporally optimized by real-time spectroscopic feedback

M. Guillermin,<sup>1</sup> J. P. Colombier,<sup>1</sup> S. Valette,<sup>2</sup> E. Audouard,<sup>1</sup> F. Garrelie,<sup>1,\*</sup> and R. Stoian<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, Université de Lyon, Université Jean Monnet, 42000 Saint-Etienne, France*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR CNRS 5513, École Centrale de Lyon, 69134 Écully, France*

(Received 9 November 2009; revised manuscript received 26 May 2010; published 20 July 2010)

With an interest in pulsed laser deposition and remote spectroscopy techniques, we explore here the potential of laser pulses temporally tailored on ultrafast time scales to control the expansion and the excitation degree of various ablation products including atomic species and nanoparticulates. Taking advantage of automated pulse-shaping techniques, an adaptive procedure based on spectroscopic feedback is applied to regulate the irradiance and enhance the optical emission of monocharged aluminum ions with respect to the neutral signal. This leads to optimized pulses usually consisting in a series of femtosecond peaks distributed on a longer picosecond sequence. The ablation features induced by the optimized pulse are compared with those determined by picosecond pulses generated by imposed second-order dispersion or by double pulse sequences with adjustable picosecond separation. This allows to analyze the influence of fast- and slow-varying envelope features on the material heating and the resulting plasma excitation degree. Using various optimal pulse forms including designed asymmetric shapes, we analyze the establishment of surface pre-excitation that enables conditions of enhanced radiation coupling. Thin films elaborated by unshaped femtosecond laser pulses and by optimized, stretched, or double pulse sequences are compared, indicating that the nanoparticles generation efficiency is strongly influenced by the temporal shaping of the laser irradiation. A thermodynamic scenario involving supercritical heating is proposed to explain enhanced ionization rates and lower particulates density for optimal pulses. Numerical one-dimensional hydrodynamic simulations for the excited matter support the interpretation of the experimental results in terms of relative efficiency of various relaxation paths for excited matter above or below the thermodynamic stability limits. The calculation results underline the role of the temperature and density gradients along the ablated plasma plume which lead to the spatial distinct locations of excited species. Moreover, the nanoparticles sizes are computed based on liquid layer ejection followed by a Rayleigh and Taylor instability decomposition, in good agreement with the experimental findings.

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.035430

PACS number(s): 52.38.Dx, 42.25.Bs, 05.70.Ln, 79.20.Ds

## I. INTRODUCTION

Rapid development in ultrafast laser technologies during last decades has been accompanied by an intense research activity concerning the control and the understanding of laser-induced ultrafast processes. The femtosecond laser pulse allows the confinement of electromagnetic energy deposition in space and time. This strong localization of the interaction reduces the energy expense of ablation and limits the thermally affected area.<sup>1,2</sup> The fast quasi-isochoic heating produced by femtosecond laser pulses pushes the irradiated material in extreme thermodynamical states. At sufficient energy, high heating rates allow the onset of supercritical relaxation paths for the superficial layers and the corresponding ablation mechanisms can be assigned to an atomization or fragmentation of the hot fluid.<sup>3,4</sup> As the distribution of the deposited energy density is nonuniform, the deeper layers undergo other ablation mechanisms involving crossing thermodynamics boundaries into the gas-liquid cohabitation zone. Strong pressure wave generation associated with the material expansion induces the decomposition and the ejection of the metastable matter through ablation processes described in terms of phase explosion.<sup>5–8</sup> Lastly, deep molten layers decay along the binodal in a dominantly liquid phase subject to capillary forces and forming the recast.

The confinement of energy deposition associated to femtosecond laser irradiation is critical for applications such as

micromachining,<sup>1</sup> laser-induced forward transfer,<sup>9,10</sup> or laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS),<sup>11,12</sup> through phenomena that include localized removal, shock wave generation, or limitation of the target damage extent. The nonlinear properties of ultrashort laser pulses propagation allow as well the development of long-distance applications such as remote spectroscopy for atmospheric analysis.<sup>13</sup> In the typical ablation regimes, the high kinetic energy of the ablated species in the plasma plume permits the production through pulsed laser deposition (PLD) techniques of thin films with low residual stress<sup>14–16</sup> and conservation of target stoichiometry.<sup>17</sup> Among the new possibilities opened by the capability of femtosecond pulses to induce nonequilibrium and extreme states in the irradiated solid, direct nanoparticles ejection is one of the most striking characteristics of ultrashort laser ablation.<sup>18–20</sup> In addition, critical states allow the onset of specific thermodynamics condition for gas-phase condensation of nanoparticles.<sup>21</sup> This particular effect of femtosecond laser ablation offers a new path to elaborate nanostructured thin films by PLD.<sup>22–24</sup>

The efficiency of the PLD process is related to the ability to control the ablation plume characteristics such as composition, excitation, reactivity, and kinetic properties of species, or generation of particulates. In particular, the understanding and the control of the nanoparticles generation processes subsequent to femtosecond laser irradiation are very promising topics in terms of fundamental research and technology

cal applications. The ablation products characteristics can be influenced through parameters such as laser wavelength, pulse duration, laser fluence, laser spot size, substrate temperature, or residual pressure. For example, recent studies report the analysis of nanoparticles production according to these parameters,<sup>25–28</sup> indicating a potential control of nanoparticles surface density and size distributions. The challenge is to obtain improved and controllable throughputs with minimal energy and material costs.

A promising approach of the laser-matter interaction control consists in the modification of the energy deposition rate through the temporal tailoring of laser pulses on ultrafast time scales. A simple version involves laser systems delivering pulses of different durations by dispersion control on the compression stage or interferometric setups to generate double pulses (DPs) sequences. These techniques have been applied to improve processes such as laser microfabrication of metals,<sup>29–35</sup> dielectrics,<sup>33,36,37</sup> or semiconductors,<sup>33,37–39</sup> LIBS<sup>12,33,40–44</sup> and PLD.<sup>45–47</sup> With the advent of automated pulse-shaping techniques, the phase modulation deriving from spectral filtering of femtosecond laser pulses<sup>48</sup> and the associated effect in the temporal domain allow to define more complex temporal shapes which can be efficiently used to optimize processing or material transfer applications.<sup>49–51</sup> Moreover, in view of the complexity of the laser ablation process, these programmable techniques allow the implementation of improvement loops and advanced optimization procedures, making possible new interaction paths and increased synergies between light and matter.

In this context, the temporal distribution of the laser irradiation on ultrafast time scales becomes a key parameter for controlling ablation scenarios. Usually several modeling and numerical simulation studies are used to bring determinant elements toward understanding phenomena underlying femtosecond laser ablation.<sup>8,52,53</sup> Nevertheless, the analytical definition of adapted temporal shapes of laser pulses for particular optimization purposes, such as control of the plasma plume excitation and ionization state or influence on the nanoparticles generation, remains a challenge due to the many intermediate and complex phases between excitation and ablation. To overcome these theoretical limitations, it is often of advantage to actively couple the experimental characterization device with the pulse envelope control unit [e.g., based on spatial light modulators (SLMs)<sup>48</sup>] in a loop driven by self-adapting procedures (e.g., learning evolutionary algorithm). Initially applied in the field of femtochemistry,<sup>54–57</sup> those adaptive procedures have recently been used to improve femtosecond laser ablation processes. The yield of ions production during the ablation of silicon and the laser energy coupling to an aluminum target have been optimized using a feedback based on time-of-flight mass spectrometry (MS-TOF).<sup>6,58,59</sup> The second-harmonic generation signal has been used to characterize and optimize pulses for machining<sup>60</sup> while the generation of nanoparticles process has been influenced by using additionally an electrical low-pressure cascade impactor.<sup>61</sup>

The study reported in this paper is focused on the control of femtosecond laser ablation of aluminum in the fluence range usually employed in LIBS and PLD applications. Following the approach reported in a previous study (Ref. 6)

devoted to the optimization of the energy coupling into an aluminum target at more moderate laser fluence (typical for precise machining applications) based on a MS-TOF signal feedback, we aim here at influencing the ablation and plasma generation processes through an adaptive procedure of optimization based on the spectral measurement of the plasma plume optical emission corresponding to various atomic constituents. This is also motivated by the fact that spectral detection is largely employed in PLD studies. This work attempts thus to control the excitation and ionization state of the ablated material through a suited temporal tailoring of the femtosecond pulses. Such a control on ablation properties could influence the plasma reactivity and the particulates generation, having far reaching consequences for applications. Optimization effects on plasma excitation and ionization states and on final ablation products could in turn be characterized and linked to specific thermodynamic scenarios. The influence of temporally optimized pulses on ablation results is successfully reproduced here by numerical simulations providing elements to correlate temporal features of pulse shapes and physical ablation mechanisms induced by the irradiation. A particular interest is dedicated to nanoparticles generation.

The paper is divided in several sections. The following section describes the experimental device while Sec. III exposes the numerical simulation method of the material thermodynamic evolution which is based on a hydrodynamic approach. Section IV is devoted to the experimental and simulation results concerning the plasma optical-emission behavior deriving from the optimization of the laser-pulse temporal shapes. A discussion about the mechanisms leading to additional plume excitation correlated with the sequence of optical transients and phase changes is presented. Section V presents an analysis of the influence the optimized pulses exercise on nanoparticles generation.

## II. EXPERIMENTAL SECTION

The experimental setup used in this study is depicted in Fig. 1 and it is based on two main elements. The radiation source is a femtosecond laser system with time-tailorable pulses irradiating a solid aluminum sample. The apparatus is completed by a detection and evaluation unit based on spectroscopic analysis of the laser-induced plasma optical emission.

The amplified femtosecond laser system delivers 150 fs full width at half maximum (FWHM), 1 mJ, *p*-polarized pulses with a wavelength centered at 800 nm. The repetition rate is controlled externally in the range 0.1 Hz to 1 kHz. The laser radiation is focused onto a pure aluminum rotating target (99.9%) in a vacuum chamber ( $P \sim 10^{-5}$  Pa) through a 500 mm focal length lens. The incidence angle with respect to the target surface normal is 45°. The average fluence is estimated through recurrent measurements of the impact region surface at various energies<sup>62</sup> and is kept around the value of 5.8 J/cm<sup>2</sup> (more than one order of magnitude larger than the macroscopic ablation threshold<sup>63</sup> evaluated at 0.3 J/cm<sup>2</sup> in good agreement with previous reports in the literature<sup>5,31,64</sup>).

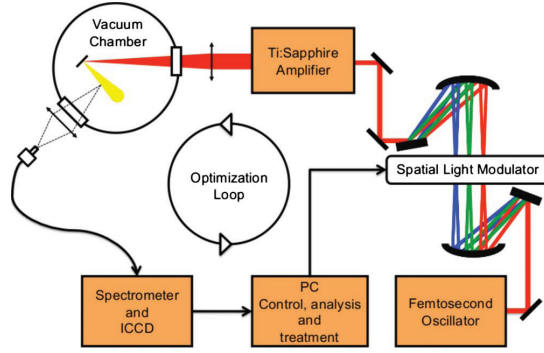


FIG. 1. (Color online) Illustration of the irradiation and acquisition setup. Sketch of the feedback loop based on spectral detection.

The irradiation system incorporates a pulse tailoring unit in the time domain, relying on spectral filtering of pulse frequency components in dispersive systems.<sup>48</sup> The phase of laser pulses is modulated prior amplification using a SLM based on a pixelated liquid crystals array. The 640 pixels array allows a high spectral resolution and a shaping window superior to 20 ps. This device realizes a complex phase-only filtering and permits to achieve the temporal shaping of the femtosecond laser pulse while preserving the total energy in the sequence. Eventual spatial distortions are eliminated by the postshaping amplification process. Intensity temporal distributions of laser pulses are then determined by background-free second-order nonlinear intensity cross correlation between a Fourier-limited reference femtosecond pulse and the shaped pulse.

The time-resolved spectroscopic analysis of the light emitted by the plasma is performed by a UV-VIS spectrometer (Chromex) connected to a fast-gated intensified charge-coupled device (ICCD) camera (Hamamatsu). All spectra presented in this paper are recorded for an acquisition delay of 100 ns after the laser impact and with a time gate of 300 ns and averaged over 45 pulses. These parameters have been chosen in order to maximize the acquired intensity and integrate the different rapid dynamics of several spectral lines. This is required to monitor both neutral and ionic signals in the same acquisition run. The speed of the rotating target (4.5 rad/s) is chosen to avoid as good as possible overlapping between acquisition pulses. The target is previously irradiated with an average of five pulses per site to ensure an optimal cleaning of the material surface. The consequence is a slight corrugation of the surface in form of ripples which represent a deviation from a planar geometry. The experimental device was described in detail elsewhere.<sup>51</sup> Returning to the detection apparatus, on the nanosecond time scale, the plasma optical emission is spatially integrated (the collection region being 25.4 mm wide, centered on the target surface) but the information is derived mainly from the dense regions of the plume. The potential influence of the spatial and temporal integrations on the results is discussed in Sec. IV. The ICCD camera is also punctually used to perform direct imaging of the plasma, allowing to investigate the expansion geometry of the ablated matter.

TABLE I. Aluminum spectroscopic lines associated with their parameters ( $A_{ki}$  the transition probability,  $E_k$  the upper-level energy, and  $g_k$  the multiplicity of the upper level) extracted from Ref. 65.

Species	Wavelength (nm)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	$E_k$ (eV)	$g_k$
Al II (a)	281.7014	$3.83 \times 10^8$	11.82197	1
Al I (b)	308.21529	$6.3 \times 10^7$	4.0214834	4
Al I (c)	309.27099	$7.4 \times 10^7$	4.0216499	6
	309.28386	$1.2 \times 10^7$	4.0214834	4
Al II (d)	358.6557		15.302545	9
	358.6708		15.302545	9
	358.6811		15.302545	9
	358.6912		15.302185	7
	358.7068		15.302185	7
	358.7165		15.30194	5
	358.7309		15.30194	5
	358.7450		15.30194	5
Al I (e)	394.40058	$4.93 \times 10^7$	3.142721	2
Al I (f)	396.15200	$9.8 \times 10^7$	3.142721	2
Al II (g)	466.3056	$5.3 \times 10^7$	13.256459	3
Al II (h)	559.3302	$1.1 \times 10^8$	15.472499	5
Al II (i)	623.162	$4.7 \times 10^7$	15.0621266	3
	623.1750	$8.4 \times 10^7$	15.062085	5
Al II (j)	624.307	$3.1 \times 10^6$	15.0621266	3
	624.320	$2.8 \times 10^7$	15.062085	5
	624.337	$1.1 \times 10^8$	15.062033	7
Al II (k)	704.206	$5.9 \times 10^7$	13.076728	5
Al II (l)	705.660	$5.8 \times 10^7$	13.073079	3

The programmable nature of the SLM allows its insertion into a computer controlled optimization loop relying on the feedback delivered by the spectroscopic tool. In view of the complexity of the ablation process, the irradiation-detection loop is driven by an adaptive approach. The optimization procedure is based on an evolutionary strategy and is used to progressively adapt the temporal shape of the laser pulse to induce a particular user-defined result recorded by the ablation characterization device. As compared to the previous study on optimizing kinetic parameters of the ablation products via mass spectrometry,<sup>6</sup> this spectral emission approach gives direct access to the excitation state of the plume allowing to influence emission features. Table I summarizes the lines studied in this work and their spectroscopic characteristics.<sup>65,66</sup> The Al-II transitions at 358.7 nm [with the label (d) in Table I] are chosen to monitor the ionic emission while the two Al-I lines [(e) and (f)] at 394.4 and 396.15 nm provide information on the neutral population. The difference between these ionic and neutral lines intensity (respectively,  $I^d$  for Al-II,  $I^e$  and  $I^f$  for Al-I) indicates the relative state of ionization of the plasma plume and is used to quantify the efficiency of a particular temporal shape to enhance the ionization degree of the ablated matter. This quantity,



$$f = I^d - I^e - I^f, \quad (1)$$

playing the role of the fitness parameter, guides the numerical adaptive procedure.<sup>51</sup>

The adaptive procedure is applied to lock up temporal shapes that maximize the fitness value. Detailing this procedure, an initial group of temporal shapes randomly defined is ranked with respect to the generated fitness value. The best shapes are then selected and genetic propagators, mimicking biological evolution (with processes such as crossover and mutation), are applied in the Fourier spectral domain to define a new group of temporal shapes for laser pulses. This process is iteratively reproduced until a satisfying optimization level is achieved. Because of the time-consuming character of the evolutionary procedure, the integration for each acquisition during the optimization process is set to 15 laser pulses (the final result is then acquired with 45 pulses per acquisition). Moreover, this allows to limit the erosion of the target with a maximum of ten pulses per site.

In order to study the temporal shaping effect on the thin-film deposition process, pure silicon (100) substrates are positioned in the vacuum chamber in front of the aluminum target surface at a distance of 38 mm to collect ablation products. All deposited layers mentioned in this article are realized with 15-min-long irradiation at 1 kHz on separate sample areas and the achieved surface morphology is characterized using a mechanical profilometer and a scanning electron microscope equipped with a field-emission gun (FEG-SEM).

### III. SIMULATION OF THERMODYNAMIC EVOLUTION

To accompany the experimental approach, we have performed the simulation of the nonequilibrium heating and expansion of an aluminum sample irradiated by an ultrashort or a temporally-shaped laser pulse using a one-dimensional two-temperature hydrodynamic code (Esther).<sup>4</sup> We are interested in the thermal and kinetic properties of the plume at the end of the irradiation sequence. The utilized approach solves, according to a Lagrangian scheme, the fluid equations for the conservation of mass, momentum and energies for electronic and ionic species.<sup>4</sup> The thermodynamic properties of the material (energy, temperature, pressure, density, heat of fusion, and vaporization) are described by the Bushman-Lomonosov-Fortov multiphase equation of state (EOS) that encompasses a large range of densities and temperatures starting from cold condensed state and down to the hot plasma.<sup>67</sup> This EOS provides the evolution of the thermodynamic properties and has already been applied to determine paths followed by the excited matter and even to characterize the nonequilibrium laser interaction process.<sup>6,68</sup> In a first step, the interaction between the laser field and the target is calculated by solving the Helmholtz wave equation in the inhomogeneous media. This requires accurate values for the spatially varying conductivity through the Drude model. We used the values from Ref. 69 in the solid phase while in the plasma phase we have used corresponding values from Ref. 70 and, at lower densities, the Spitzer formula.<sup>71</sup> The model describing the ultrashort absorption was discussed in more

details elsewhere<sup>72</sup> and represents an upgrade from the model used previously (Ref. 6) by including additional contribution to absorption such as umklapp electronic collisions, a matter still under debate. For longer pulses, because of the formation of a density gradient in front of the target due to the hydrodynamic expansion, shielding occurs and the laser beam is partially absorbed before it reaches the dense part of the target. As coupling into the expanding matter is an important factor, the laser energy can be considerably attenuated before it reaches the unperturbed part of the target, leading to less efficient heating of the solid material. The total amount of matter which undergoes melting and vaporization is then reduced and the emphasis is moved to plasma evolution. The energy sequence delivered by the shaped pulse during the initial expansion stages determines the plasma states reached by the ablated Al target. Laser radiation is absorbed primarily by inverse Bremsstrahlung through electron-electron, electron-phonon, electron-neutral, and electron-ion collisions, having the consequence that the electron is raised to a higher state in the continuum. Photoionization of excited states contributes only for energetic photons impinging on easily ionized gas mixtures and it is neglected here.

Laser heating of metals can be modeled by four basic processes: the deposition of radiation energy on free electrons, the energy exchange between electrons and lattice, the diffusion of energy through media by free-electron motion, the heating and the conversion to mechanical energy by formation and propagation of shock waves. In the course of ultrashort laser heating, where the metal is looked upon as a two-temperature system, the free electrons are heated to an effective temperature much higher than that of the lattice. This imposes to include the two-temperature model in our numerical approach to address the nonequilibrium processes (Ref. 73) and the large local temperature differences between the electrons and the lattice. Subsequently, the transport of energy from the electrons to the lattice takes place by means of an electronic thermal-conduction mechanism. A coupling coefficient  $\gamma(T_e, n_e)$  between the electron and phonon subsystems is considered. The relaxation mechanism is crucial in this work and we have taken a special care to describe the coupling coefficient in a realistic manner. With respect to Ref. 6 and considering the argumentation in Ref. 74, the dependence on electronic properties has been determined here by  $\gamma(T_e, n_e) = \gamma^0(T_e) \times (n_e/n_e^0)^{1/3}$ , where  $n_e^0$  is the electronic density in the initial solid state and  $\gamma^0(T_e)$  the electron-phonon coupling coefficient at solid density. We assume that this energy equilibration rate in nonequilibrium electron-ion systems remains valid for a large class of ionic configurations including solid and liquid metals phases, as well as warm dense matter. For the dilute, hot, and therefore weakly coupled plasmas for which the thermal energy of the particles greatly exceeds the potential energies, the energy relaxation among electrons and ions is taken into account based on the usual Spitzer model including the Coulomb logarithm. Two *ad hoc* cutoff parameters are used in this approach to mimic the quantum interference and finite-ion-size effects for short-distance collisions as well as the Coulomb screening of the charges.<sup>75,76</sup> Between the regimes of warm dense matter and weakly coupled, nondegenerated plasmas, we have used a polynomial interpolation to connect

both models for densities lower than the critical one.

For each time step and cells of the Lagrangian simulation, the number of free electrons is connected to the number of ions by the relation  $n_e = Z^* n_i$ , where  $Z^*$  is the average ionization. The data for the ionization state calculated within a generalized chemical model in a wide range of densities and temperatures are taken from the Ref. 70. In these tabulated data, the density varies from 1 to  $10^5 \text{ Kg m}^{-3}$  while the temperature ranges from  $10^2$  to  $10^8 \text{ K}$ . For lower densities, from  $10^{-5}$  to  $1 \text{ Kg m}^{-3}$ , we have used the data calculated by Refs. 77 and 78 which are in agreement with recent ionization data for Al discussed in the literature.<sup>79</sup> These values are calculated for electrons and ions at equilibrium but we assume that the ionization is mainly determined by the electronic collisions and we have used the equilibrium values of average ionization for  $T = T_e$ , the electronic temperature. During the electron-ion relaxation stage,  $Z^*$  is modified along the  $T_e$  decrease and a kind of numerical recombination process occurs. To convert this process in energy recombination and to avoid an effect of  $T_e$  increase due to a drop of  $n_e$ , we have added an energy exchange term in the form

$$\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial t} = \frac{n_e \zeta_e}{Z^*} \frac{\partial Z^*}{\partial t} = - \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial t}, \quad (2)$$

where  $\varepsilon_i$  is the equilibrium matter energy,  $\varepsilon_e = \zeta_e n_e$  is the energy of the electron subsystem, and  $\zeta_e$  the average energy of a particle.

This numerical approach is used to simulate the ablation phenomena and related effects induced by laser pulses temporally shaped on ultrafast time scales. To assist the interpretation of experimental results concerning the plasma optical emission and the particulates generation, we attempt to follow the thermodynamics conditions reached by the ejected material from the initial energy deposition until longer times, typically hundreds of nanosecond. Nevertheless, the numerical approach is limited to a one-dimensional simulation of the expansion plume whereas three-dimensional approaches are desirable for simulating the later plume expansion stages. A direct layering to the experimental results is therefore not accurate and a quantitative interpretation must be done with precaution. Usually, 1D hypothesis is limited to expansion of size similar to the irradiation zone. Nevertheless, in usual PLD conditions where cm scales are typically involved for collecting the material, we can notice that the ablated matter is deposited on a surface about  $10^4$  higher than the focal spot, and that one can expect densities of the plasma up to  $10^4$  weaker than the one simulated at 3 cm of the target because of the lateral expansion. While supposing that the 1D temperature remains correct, the ionization rate appears to be not very sensitive to such a decrease in density and the tables provide an ionization increase of less than 5%. Consequently, we can reasonably suppose that our approach remains suitable to support in a qualitative manner our results.

#### IV. PLASMA OPTICAL EMISSION

The first part of discussion concerns plasma emissivity. We present below the experimental results concerning the optimization of plasma optical emission with respect to the

excitation degree through the tailoring of the laser energy temporal distribution on ultrafast time scales. As indicated, the excitation degree of the species in the plume and the relative concentration of species are supposed to determine to a large extent the reactivity of the plasma. We used the setup described in Sec. II to enhance the ionic emission of plasma with respect to the light emitted by neutral species. The experimental results are compared with numerical simulations of plasma plume allowing to discuss physical mechanisms involved in the specific response of thermodynamic states of aluminum to the temporal tailoring of energy deposition.

##### A. Experimental results

The adaptive approach driving the presented loop was applied in order to determine the ablation plasma characteristics in specific spectral domains. The use of the evolutionary optimization procedure permits to modify the emission (recorded between 100 and 400 ns after laser exposure) of transitions considered in the fitness parameter defined in the Eq. (1), hence leading to optimal shaped pulses. According to our definition, this induces an enhancement of the Al-II lines intensity [multiplet (d) at 358.7 nm] and a reduction in emission for the Al-I transitions [multiplets (e) at 394.4 and (f) at 396.15 nm]. Figure 2(a) shows the comparison between spectral intensities induced in the spectral domain used for the optimization by a femtosecond short pulse (SP) and those of the optimized pulses (OP). The cross-correlation measurement of the short and optimized-pulse temporal shapes is depicted in Figs. 2(b) and 2(c). The OP sequence consists of a series of peaks (separated by 1 or 2 ps) superposed onto a stretched distribution (Gaussian envelop of 6 ps FWHM). However, the OP solution is not unique within the sensitivity of the experiment. A second optimal irradiation sequence OP', fulfilling the optimization requirements, is presented in Fig. 2(d) and will be used later in the text to define the topology of the search space and the requirements for emission improvements (see Sec. IV D). The following discussion is mainly based on the OP sequence but is pertinent for a large range of pulse shapes that perform similarly in the optimization run. To describe the observed influence of the temporally tailored energy deposition on the plasma optical emission, we define the multiplication factor,

$$M_{XP}^i = \frac{I_{XP}^i}{I_{SP}^i} \quad (3)$$

corresponding to the intensity modification of a particular transition  $i$  with a given shaped pulse with respect to the unshaped femtosecond short pulse. The relative increase in the integrated intensity emitted by singly charged aluminum ions (Al-II) is then given by  $M_{OP}^d = 3.2 \pm 0.4$  when OP is applied. Intensities of the two neutral lines used as feedback for Al-I atoms are reduced according to  $M_{OP}^e = 0.54 \pm 0.07$  and  $M_{OP}^f = 0.59 \pm 0.07$ . To be further used in the analysis, excitation temperature are evaluated through the Boltzmann ratio intensity method<sup>80</sup> with transitions [(b) and (e)] for neutral aluminum atoms (Al-I) and [(h) and (l)] for aluminum ionized one time (Al-II). The precision of this method is

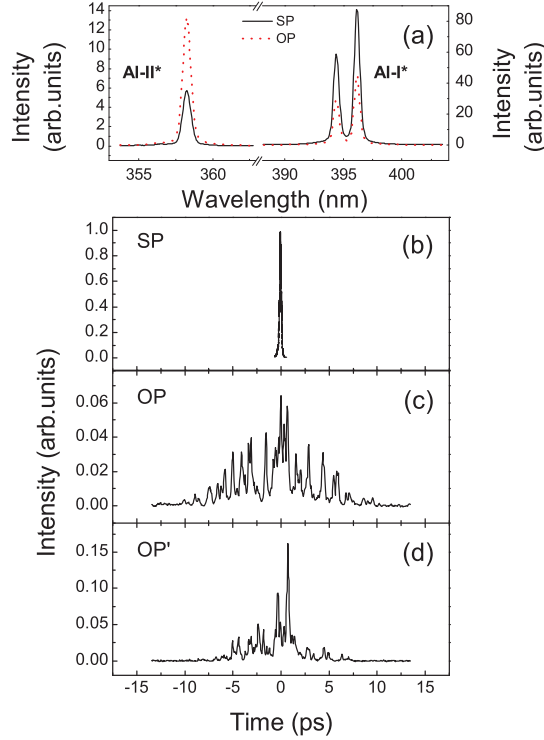


FIG. 2. (Color online) (a) Spectral intensity of the lines involved in the optimization process indicating Al-I and Al-II emission after irradiation induced with short and optimized pulses (respectively, SP and OP). Temporal distribution of the intensity for SP (b) and several optimal forms OP (c) and OP' (d) determined by cross correlation (see text for details).

nevertheless strongly limited by the spatiotemporal integration of the emission line intensity measurements in case of the rapidly varying plume. Only rough estimates can be made and will be used to indicate qualitative tendencies upon different excitation situations. The excitation temperature induced with femtosecond pulses SP or with optimized pulses OP are quite similar for both species, approximately 5000 K for Al-I and 20 000 K for Al-II. The overall intensity summed respectively for all Al-I and Al-II transitions are modified as follows:  $M_{OP}^{Al-I} = 0.56 \pm 0.07$  and  $M_{OP}^{Al-II} = 2.9 \pm 0.4$  with a similar trend as described for (d), (e), and (f) lines. The global intensity emitted by all the transitions listed in the Table I and corresponding to the plasma luminosity is reduced with a factor  $M_{OP}^{tot} = 0.76 \pm 0.09$ . We can now compare the fractions emitted by Al-II or Al-I. The femtosecond SP leads to a repartition of the overall studied emission consisting of 91% of total intensity emitted by Al-I and 9% by Al-II while optimized pulse OP induces a fraction of 68% for neutrals emission and 32% for Al-II atoms.

In order to complete the experimental investigations of the plasma behavior, we perform direct imaging of the ablation plume in the UV-VIS spectral range at different time delays after the laser impact. Figure 3 shows images of the

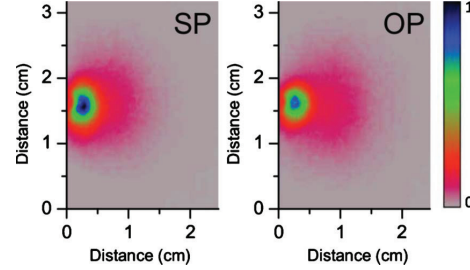


FIG. 3. (Color online) Plasma images in the UV-VIS domain (from 200 to 800 nm) recorded at 300 ns delay after laser exposure for a gate integration time of 100 ns. The intensity is accumulated over ten laser pulses and comes mainly from neutral emission with slight ionic contributions expanding ahead (see text).

optical plasma emission induced by short and optimized pulses for an evolution gated between 300 and 400 ns. The intensity is integrated over ten successive laser pulses. At the usual fluence, the plasma consists dominantly on neutrals emitting in visible and ions in ultraviolet. We note that the SP-induced optical emission is more intense than the one generated with optimized pulses as it originates mainly from the dominant neutral emission. The extension of the plasma plume is slightly larger with OP than with SP exposure. Additionally, the corresponding ablation rates were evaluated through *ex situ* profilometry measurements of ablation craters. The ablation rate is higher with the short pulse ( $98 \pm 1$  nm/pulse) than with the optimized irradiation sequence ( $80 \pm 4$  nm/pulse) at the  $5.8$  J/cm<sup>2</sup> incident fluence. However, considering that not all the ablated material is transported into the gas phase as it will be seen later, it is difficult to make correlations between the plumes only based on the ablation rates.

### B. Simulation of temperature-density-ionization profiles

Building on the initial results presented in Ref. 6 that estimate the kinetic plasma properties, we focus here on its thermal characteristics. The numerical simulations described in the Sec. III are used to compute the spatial profiles of density  $n(z)$  and temperature  $T(z)$  of ablated aluminum 250 ns after the moment of energy deposition (initial solid surface at  $z=0$ ) in a one-dimensional approach. Here  $z$  is the expansion direction. At this time, the plume is already equilibrated. The inherent limitation of the 1D approach in attempting a full description of plume evolution was previously indicated (see Sec. III). The mean ionization rate  $Z^*$  (in  $e^-/\text{atom}$ ) is used in a tabulated form,<sup>77</sup> with respect to density and temperature. The electronic density  $n_e$  can be written as

$$n_e = \sum_{k=1}^{k_{\max}} k n_k = Z^* n(z) \quad (4)$$

with  $n_k$  the density of atoms in the  $k$  ionized state and  $k_{\max} = 13$ . Assuming that the Saha equation, giving the ratio  $S_k = n_{k+1} n_e / n_k = f(T)$ , is valid in the range of temperatures and

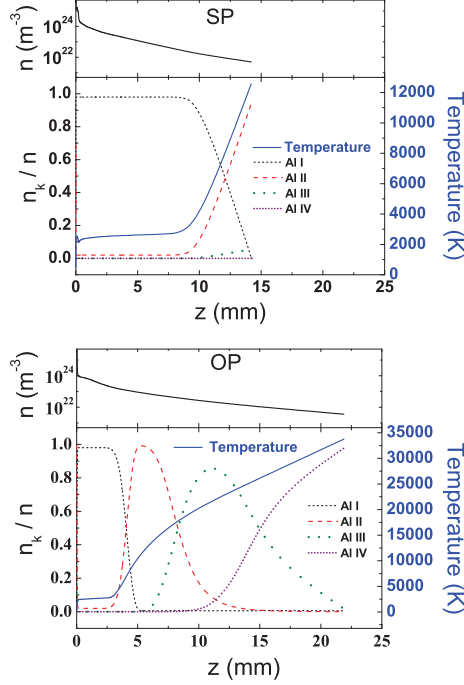


FIG. 4. (Color online) Spatial profiles of atomized species (neutral+ions) density  $n(z)$ , temperature  $T(z)$ , and species proportions  $n_k/n$  of atoms Al-I to Al-IV. The profiles are simulated for a time  $t=250$  ns after the laser impact in case of SP and OP laser intensity distributions. The location  $z=0$  corresponds to the initial metal surface. The incident fluence is  $5.8 \text{ J/cm}^2$ .

densities of interest in this work, it can be used to express  $n_1$  (density of ionized one time atoms Al-II) as a function of  $n_e$  and  $S_k$ ,

$$n_1 = \frac{n_e}{k-1} \cdot \frac{\prod_{l=1}^{k_{\max}} S_l}{1 + \sum_{k=2} k \frac{1}{n_e^{k-1}}} \quad (5)$$

Densities  $n_2$  to  $n_{13}$  of Al-III to Al-XIV are computed recursively with Saha ratio  $S_k$  and the density  $n_0$  of neutral atoms Al-I is given by  $n_0 = n - \sum_{k=1}^{k_{\max}} n_k$ . Figure 4 shows spatial profiles of atomized species (neutral+ions) density  $n(z)$  and temperature  $T(z)$ . The species proportions  $n_k/n$  of atoms Al-I to Al-IV are computed at 250 ns after the moment of energy deposition (corresponding to the middle of experimental acquisition time gate) with femtosecond SP and temporally optimized OP laser pulses. In the following, the areas occupied by the different species are determined using the FWHM of the axial distributions. Several observations can be made. The maximum distance from the surface achieved by the front of the simulated plasma plume at 250 ns is higher with the optimized pulse OP (about 22 mm) than with SP (about 14 mm). The analysis of the spatial profiles of atoms in dif-

ferent ionization stage ratio ( $n_k/n$  in Fig. 4) reveals that those species tend to agglomerate in spatially distinct locations. This will be discussed in the following section. Close to the surface, the proportion of ionized atoms is low and the plasma consists mainly of Al-I. The temperature spatial profile in the vicinity of the surface is almost constant ( $\sim 2600 \text{ K}$ ) independent of the temporal pulse shape. However, the length of the area occupied by neutral atoms and the ionization state (and temperature) of the simulated plume front are strongly influenced by the temporal tailoring of incident energy. The femtosecond SP induces a low excitation plasma configuration with a large area dominated by neutral atoms (12.5 mm) and a temperature of 12 500 K at the front mainly occupied by Al-II ions. Comparatively, the optimized pulse OP leads to a plasma of higher excitation state with a smaller area associated with Al-I (0–4 mm) and a high front temperature (34 000 K) producing a majority of Al-IV (not measured). Al-II atoms are concentrated at the front of the plume for the femtosecond SP while they are localized closer to the solid surface when OP is applied (between 4 and 8.5 mm). The size of Al-II area is larger with OP (4.5 mm) than with SP (1.5 mm) and the density state corresponding to each area is more than one order of magnitude higher for OP (from  $4 \times 10^{22}$  to  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) than for SP ( $6 \times 10^{21}$ – $9 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ), as shown in Fig. 4.

Although experiment and simulation reveal a good qualitative agreement, several discrepancies between experimental and numerical results are observed, in particular, concerning the temperature values of the ionic species. Two main elements can be invoked to explain these differences. First, experimental observations are integrated over the range 100–400 ns, this being a temporal window during which the plasma has a fast dynamics and cools down. As well, the spectral emission measurement is spatially averaged, detecting simultaneously species located at different regions. Second, the numerical simulations are based on one-dimensional calculation as explained in the previous section. Nevertheless, we can reasonably suppose that our approach remains acceptable to give a qualitative picture of the plume behavior, including the spatially distinct agglomeration of species following the temperature profile and its maximum at the plasma front.

### C. Discussion

The comparison between the experimental and numerical results presented above allows to address several interpretation questions concerning the laser-induced ablation and plume expansion processes. As reported in Sec. IV A, the estimated excitation temperatures of Al-I and Al-II are found to be different. Although difficult to be resolved due to the spatial integration of spectroscopic measurements along an inhomogeneous plasma,<sup>81</sup> this could be correlated with potential generation of different agglomeration zones for those species as recently reported in Ref. 82. Although several mechanisms can be involved, this is consistent with the simulation results presented above which indicate that the spatial temperature and density profiles of the ablation plume are not constant along the expansion axis<sup>83</sup> and induce spa-



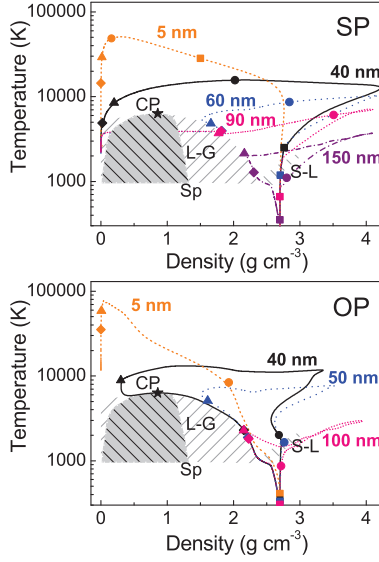


FIG. 5. (Color online) Thermodynamic trajectories of several simulation cells within the excited aluminum region in a density-temperature ( $p$ - $T$ ) diagram for a short and optimized laser pulse (SP and OP). The cells correspond to material layers initially situated at different depths. Different relevant moments with respect to the beginning of the laser exposure: 1 ps, 10 ps, 100 ps, and 1 ns, are, respectively, marked by square, circle, up triangle, and diamond symbols. The simulation ends at 250 ns. The incident fluence value is  $5.8 \text{ J/cm}^2$  (more than one order of magnitude above the ablation threshold). The solid-liquid (S-L; melting), the liquid-gas (L-G; binodal), and the onset of instabilities (Sp; spinodal) boundaries given by the EOS, as well as the position of the critical point (CP) are also depicted on the figure. Due to the uncertainty related to the passage via the instability region, the thermodynamic trajectories are not shown below the spinodal envelope.

tially distinct locations of atoms in different ionization stages as suggested by the Saha law. This is a notable observation since the model used in our simulation does not take into account gas-phase charge interaction and inherent internal electric fields in the plume. This may lead to further charge separation<sup>84</sup> preserving however the species sequential distribution.

With the two temporal distributions of laser energy tested here, the irradiation leads to a plasma plume characterized by a decreasing density and a two-step behavior for the temperature with the distance from the solid surface. The temperature profile is quasiconstant close to the surface and increases until the maximum value obtained at the front of the plume. This implies that at least two different mechanisms are involved in the plasma formation. To address this question, the numerical simulation is used to compute the thermodynamics paths followed by the material at different depths starting from the laser energy deposition up to 250 ns of evolution.

Figure 5 shows the results of the modeling applied to short and optimized pulses. These simulated thermodynamics paths indicate at least three remarkable types of behavior.

In both cases, the superficial layers (from the initial surface to 40 nm deep) undergo a fast heating which leads to an expansion above the critical point (CP). As discussed previously in Ref. 6, that kind of high-temperature relaxation path corresponds to an excess of energy which offsets the intermolecular potentials leading to a reduction in the latent heat of vaporization. The energy of atoms in the condensed phase becomes comparable to their binding energy inducing the decomposition of the hot fluid in gas-phase atomic species without involving nucleation. This can be described by a fragmentation mechanism of the supercritical fluid in expansion and direct transition to plasma.<sup>3,4</sup> The atomization delivers hence the hot gaseous ejecta. The behavior of the initially 5-nm-deep layer allows the comparison between the laser-induced fragmentation with SP and OP. The maximum temperature achieved by this layer is larger with OP (77 500 K) than with SP (51 500 K). Moreover, the maximum specific energy stored in this layer is twice larger with OP ( $1.68 \times 10^8 \text{ J/Kg}$ ) than with SP ( $5.71 \times 10^7 \text{ J/Kg}$ ). We can conclude that the atomization of the hot fluid process is induced at a higher temperature and specific energy for OP than for SP taking a favorable turn. As a side note, the layer corresponding to the cell located initially at a depth of 40 nm follows a supercritical expansion path in the OP case and then recondenses. This behavior can be attributed to the excess of specific energy stored in the upper layers which induces additional compression of this particular layer. The second type of behavior is related to deeper layers undergoing a moderate heating accompanied by a strong compression. This leads to an expansion path under the critical point which crosses the binodal line and reaches the gaseous state. This corresponds to the rapid homogenous nucleation of gas in the metastable liquid and determines the ejection of a liquid-gas mixture.<sup>68</sup> The associated ablation process can be accounted for with the so-called phase explosion mechanism.<sup>3,8,85</sup> The deepest layers simulated here undergo the last type of behavior: a low heating accompanied by a strong compression. During the following relaxation, these layers expand and reach the limit of coexistence between liquid and gas before recondensing along that binodal line.

Referring to the last two evolutions, results presented in Fig. 5 shows that layers initially located between 60 and 90 nm in the SP exposure and between 50 and 100 nm for OP case behave differently. In the OP case, the compression is reduced and the layers recondense without crossing the binodal limit. With the SP irradiation, the layers initially located at depths between 60 and 90 nm undergo a strong compression of the matter followed finally by a phase-explosion-like mechanism (nucleation-based) as they enter in the metastable region. However due to particularly strong mechanical load associated with SP some confinement effects occur.<sup>6</sup> In their evolution part of these layers follow the binodal limit during a long time (nanosecond time scale) before crossing it (note the corresponding moments indicated in Fig. 5). This behavior corresponds to the ejection of liquid droplets and will be discussed in more details in the last section. This comparison between the behaviors of deeper layers with SP and OP irradiation indicates a reduction in the phase explosion efficiency and an increase in recast when using the optimized laser energy distribution. We recall here the additional heating of the superficial layers with OP.

By comparing these results with the different temperature and density spatial profiles presented in Fig. 4, we can conclude that a consistent part of the plasma formed by neutral species at quasiconstant lower axial temperature and located close to the solid surface is generated by the rapid homogeneous nucleation of gas in the metastable liquid. This typically leads to the ejection of a liquid-gas mixture. The leading part of the ablation plume with increasing temperature along the axis is induced by the atomization of the supercritical fluid which produces hot gaseous ejecta. The initial absorption profile during energy deposition is responsible for this increasing temperature profile observed at 250 ns. It is particularly the relative weight of the thermodynamical paths that is affected by the temporal distribution of the incoming energy.

The different behaviors generated by SP and OP sequences can be discussed on the basis of the initial arguments presented in Ref. 6 which shows that the thermodynamic states variations during the laser ablation can induce an enhanced energy coupling in the material. This is correlated with electronic collisional effects and density changes according to the phase transformation succession.<sup>86</sup> While in case of SP, the materials stays mainly in condensed phase with optical properties determined primarily by temperature (and therefore fluence)-induced collisional effects and vary little during the melting phase,<sup>87</sup> these optical properties are transiently modified during the optimized irradiation sequence as density varies. This behavior is superposed initially on pure temperature-induced collisional effects and takes over during the sequence via an intricate mixing of temperature and density variations. As a proof, specific examples of transient reflectivity behaviors are shown in Fig. 6 for particular shapes and will be discussed in the next paragraphs. We note for the moment the drop of reflectivity associated with the onset of hydrodynamic advance (arrow mark) for the shaped pulses preceded by a temperature effect (enhanced for SP and high intensities).

This allows to adapt the incoming energy rate to enhance the absorption, resulting in the augmentation of the heat load in the superficial layers in the case of OP irradiation. This hypothesis is supported by the previous analysis of thermodynamic paths of those layers (presented in Fig. 5) associated with higher maximum temperature and specific energy generated with OP than with SP. We conclude that the onset of hydrodynamics effects during the OP exposure (going up to plasma ignition), such as expansion and the consequent drop of reflectivity of the irradiated surface, allows an enhancement of the energy deposition in the first material layers due to the variation of the optical and transport properties. This will be experimentally confirmed in the following section. Finally, these results allow to indicate that in our high fluence conditions, the optimization does not lead to a luminescence increase but induces a higher ionization state in the plasma plume.

In this context, the enhancement of the ionic signal with respect to the neutral emission with the optimized pulse OP is achieved through the more efficient channeling of the incident energy into the superficial layer. This enhances the efficiency of the atomization of the supercritical fluid with respect to nucleation-based mechanisms. Moreover, the opti-

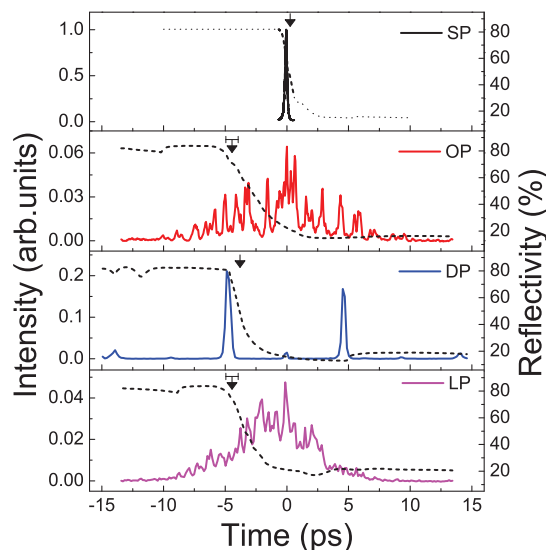


FIG. 6. (Color online) Temporal distribution of the intensity (solid lines) for the short pulse (SP), the optimized pulse (OP), the double pulse (DP) with 10 ps delay and the long pulse (LP) of 6 ps FWHM duration determined by cross-correlation methods. Corresponding calculated transient reflectivities of the excited sample (dashed lines). The dotted line in the SP case is a guide for the eyes. The arrows indicate the observable expansion onset for the simulated layer initially located at 10 nm deep.

mized pulse generates an Al-II dominated area at higher densities with respect to the SP-induced configuration (as reported in Fig. 4). Consequently, the optimized laser energy distribution enhances the number of Al-II and reduces the one of Al-I. We thus suppose that the plasma emission optimization with respect to the excitation degree is strongly related to the evolution of the emitter's quantity of the different species. The ionization degree is augmented without changing the total energy of laser pulses. The optimized temporal tailoring of the laser exposure sequence allows therefore to redistribute and increase the excitation of the plasma plume with a reduced energy cost through a more synergetic interaction with the irradiated material. This appears to be intrinsically related to provoking and making use of a reflectivity drop along side with density variations impeding thermal transport.

The shape of the laser pulse can create a complex topology of the interaction space. In order to simplify and understand its influence on the interaction process, we employ designed pulses which gather features of the OP: two short peaks (250 fs duration) with a separation delay of 10 ps (DP) and a Gaussian stretched pulse (LP) of 6 ps FWHM. This was achieved by applying cyclic rectangular  $\pi$ -phase profiles or parabolic phase masks on the SLM. Figure 6 shows intensity cross-correlation traces together with a sketch of reflectivity behavior for the excited matter in each case calculated as indicated in Ref. 72, taking into account the effect of time-evolving collision frequency and the dynamic variation in density and temperature. The arrows indicate the moments

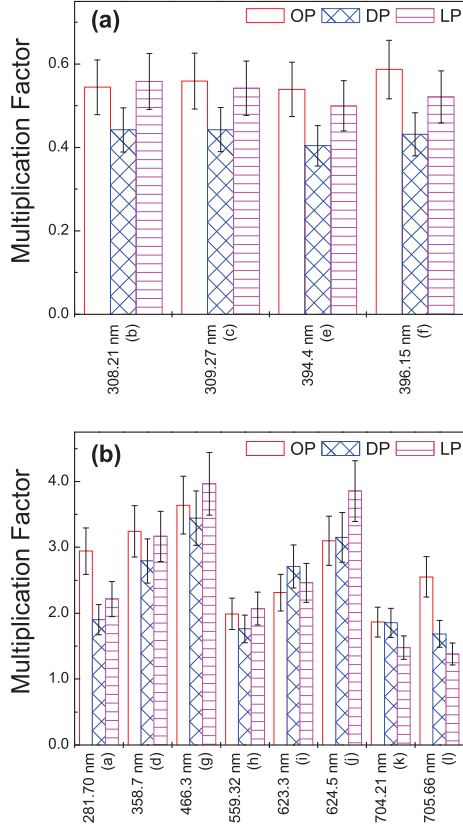


FIG. 7. (Color online) Evolution of the (a) neutral and (b) ionic lines emission in the UV-VIS domain with optimized OP, long LP, and double DP pulses at  $5.8 \text{ J/cm}^2$  (the multiplication factor is given with respect to the lines intensities generated by the short pulse SP). The letters in the brackets indicate the line assignment corresponding to Table I.

of the observable expansion onset for the simulated layer initially located at 10 nm (corresponding approximately to the optical penetration depth). This criterion gives an imprecision ranging from few tens of femtosecond for the SP exposure up to one picosecond in the case of stretched energy depositions. For all shaped pulses, the drop in reflectivity and the subsequent augmentation of the absorbed energy allow already to anticipate the possibility of a modified plume behavior. The influence of irradiation coupled via a change in transient optical properties as the hydrodynamic movement commences was indicated in Ref. 6 and we note here a particularly strong effect on the plume. The emission lines reported in Table I induced by DP and LP are investigated and compared with OP and SP results. A summary of the multiplication factors associated with each spectroscopic line in these three configurations of energy deposition is given in Fig. 7. As already observed with OP, the distributions DP and LP induce a reduction in neutral lines intensity [(e) and (f) in Table I] and an enhancement of ionic lines (d) emission. The intensity of the ionic line (d) is multiplied by 2.8 for DP and

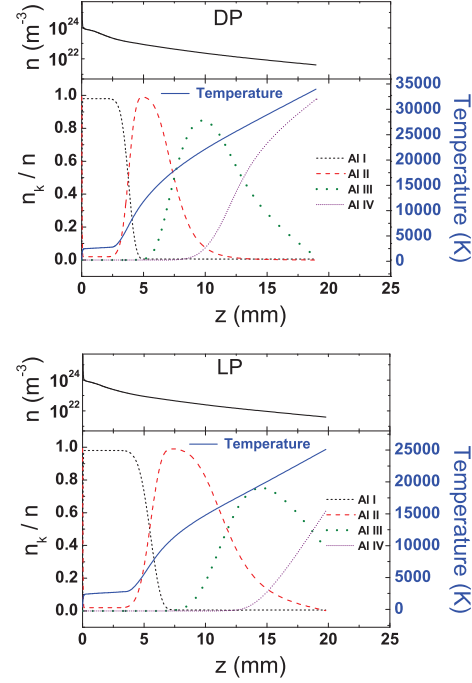


FIG. 8. (Color online) Spatial profiles of density  $n(z)$ , temperature  $T(z)$ , and species proportions  $n_k/n$  of atoms Al-I to Al-IV simulated at  $t=250 \text{ ns}$  after the laser impact for temporally tailored incident DP and LP ( $z=0$  at the surface). The incident fluence is  $5.8 \text{ J/cm}^2$ .

3.2 for LP (with respect to short pulse irradiation), while neutral transition [(e) and (f)] intensity are, respectively, divided by 2.5 and 2.3 for DP and by 2 and 1.9 for LP. Intensity integrated for all neutral lines in our detection range is reduced in both cases ( $M_{\text{DP}}^{\text{Al-I}} = 0.43 \pm 0.05$  and  $M_{\text{LP}}^{\text{Al-I}} = 0.52 \pm 0.06$ ) while the sum of ionic transitions intensity is multiplied by 2.8 for DP and 3 for LP. Total transition intensity is also reduced (divided by 1.6 for DP and 1.4 for LP). With DP (respectively, LP), 62% (65%) of this total intensity is emitted by Al-I and 38% (35%) by Al-II.

Experimentally determined averaged excitation temperatures induced by DP and LP are, respectively,  $T_{\text{DP}}^{\text{Al-I}} = 5600 \pm 400 \text{ K}$ ,  $T_{\text{LP}}^{\text{Al-I}} = 5600 \pm 400 \text{ K}$  for Al-I and  $T_{\text{DP}}^{\text{Al-II}} = 24\,000 \pm 2000 \text{ K}$  and  $T_{\text{LP}}^{\text{Al-II}} = 19\,000 \pm 2000 \text{ K}$  for Al-II. Experimental ablation rates are reduced with respect to the SP case and close to the one generated by OP (respectively,  $79 \pm 4 \text{ nm/pulse}$  for DP and  $83 \pm 4 \text{ nm/pulse}$  for LP).

We note that these behaviors are typical for a rather high fluence regime with respect to the threshold, namely, the ionization increase on the expense of neutral population. Complementary behaviors on overall yield increase at lower fluences were noted recently.<sup>88</sup> To emphasize the specific features in these conditions, the numerical simulation presented above is also applied to the double and stretched pulses DP and LP. Figure 8 shows the calculated spatial profiles of atomic density  $n(z)$ , temperature  $T(z)$ , and proportion

of Al-I to Al-IV density numbers at 250 ns after the laser impact. The maximum distance from the surface achieved by the simulated plasma with LP and DP are quite similar (respectively, 20 nm and 19 nm) and slightly lower than with OP. LP irradiation leads to a Al-I occupied area close to the surface (from 0 to 5.5 mm) larger than OP exposure. The smallest Al-I area is produced with DP (from 0 to 3.8 mm). The maximum calculated temperature (at the plasma front) obtained with LP ( $\sim 24\,000$  K) is lower than with OP. The extension of the Al-II area (6 mm) produced with LP is slightly larger than with OP but is also associated with a lower density (from  $1.6$  to  $7.7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  for LP and from  $4 \times 10^{22}$  to  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  in the OP case). In the case of DP exposure, the maximum temperature achieved at the plasma front is similar to the one simulated for OP ( $\sim 34\,000$  K). The Al-II area is associated with the same range of densities as with OP ( $4 \times 10^{22}$  to  $1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) but its extension is reduced (3.7 mm). These numerical results seem consistent with the experimental emission intensity measurements presented in Fig. 7, indicating relatively small differences between the optical plasma emission induced with OP, DP, or LP with respect to Al-II versus Al-I intensity ratio enhancement.

#### D. Pre-excitement requirements for improved coupling

It was mentioned before that several different results of the optimization perform similarly with respect to the plasma emission. A first example was given above with a second optimization result leading to the optimal laser sequence OP' depicted on Fig. 2(d). This section intends to propose a deeper perspective on the influence of the optimized pulse on the ablation process. From the analysis, it seems that a large class of laser-pulse temporal shapes allows to perform the optimization task and increase the plasma excitation with a high efficiency. These observations pertain also the designed pulses, the Al-II optical signal enhancement generated with OP' being also similar to the one obtained with OP, DP, and LP. A common feature of the adapted laser sequences is the stretched energy deposition on several picosecond. This allows an optimal preparation of the irradiated material by the leading part of the pulse, an efficient absorption of the trailing part and, consequently, a maximization of the effect of plasma excitation. The questions that impose themselves concern the nature of this "preparation" and the related energetic requirements.

To elucidate which mechanisms have to be triggered during this preparation, we have designed the following experiment that temporally separates the preparation phase from the main absorption events. We use nonsymmetrical double pulses separated by 11 ps as depicted in Fig. 9(a) where the level of the leading peak was gradually increased while preserving constant the total energy. This was achieved using V-shaped spectral phase masks with variable cusp position. The plasma emission was monitored at the same time. This experimental approach allows to progressively enhance the energy involved in the preparation process by controlling the energy balance between the two peaks. We were concerned here with a brief evaluation on the picosecond-spaced

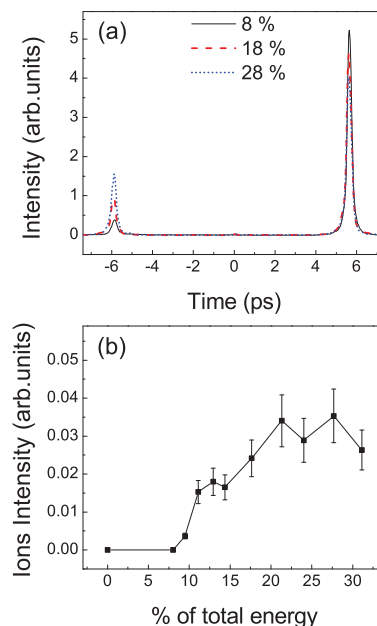


FIG. 9. (Color online) (a) Example of asymmetric double pulses (11 ps separation) with different energy balance between the two peaks at constant total energy. The energy contained in the leading peak is gradually increased to "prepare" the material for an enhancement of the energy coupling. (b) Al-II optical emission intensity evolution [line labeled (d)] with the double pulses energy balance (first peak contribution) at  $1.1 \text{ J/cm}^2$ .

prepulse forms leading to the onset on ion enhancement. To increase the sensitivity of the measurement we have chosen a lower fluence, slightly below the threshold of SP ion observation ( $1.1 \text{ J/cm}^2$ ). Although the succession of phenomena may be changed,<sup>88</sup> this was motivated by the fact that at the regular fluence of  $5.8 \text{ J/cm}^2$  the effect was starting at prepulse intensities too low with respect to the main peak for permitting an accurate measurement. The procedure allows to detect and characterize the Al-II emission increase in the line labeled (d) in Table I with the augmentation of the energy consumed for the surface preparation (i.e., energy in the first peak). The results, shown in Fig. 9(b), indicate a threshold energy for the first peak (corresponding to 10% of the total energy) required to initiate the Al-II signal enhancement. This signal achieves a maximum for an energy balance of 25–75 %. Converting these percentages to fluences of the first peak indicates an ion signal rise at the fluence threshold of  $0.1 \text{ J/cm}^2$  (close to the optical modification threshold) and a maximum increase achieved for  $0.28 \text{ J/cm}^2$  (just below the onset of visible macroscopic ablation). These results suggest that the optimal preparation with respect to the plasma excitation enhancement is related to the onset of the hydrodynamic movement of the excited material induced by the leading part of the laser exposure. On the picosecond time scale, the material expansion is associated with a drop of the reflectivity as shown in Fig. 6 (however at a higher fluence). This leads to an enhanced coupling of the trailing



part of the laser pulse and consequently increases the absorbed energy per atoms. As final remark, we note that, as the geometry involves several passages over preirradiated target regions, the possible rippled structure at pulse overlapping complicates the accurate interpretation of the laser-matter interaction.

In summary, the optimized pulse favors a conversion of the laser incoming energy into thermal energy of the expanding material inducing a surface transformation mainly mediated by the atomization of the supercritical fluid. The energy is more efficiently channeled in the superficial layers and the ablation rate is reduced. This is also consistent with previous observations<sup>6</sup> indicating an effective mechanical to thermal energy conversion for longer pulse envelopes. The femtosecond pulse leads to a preferential channeling of the laser energy into a gas-phase transformation that proceeds dominantly in the metastable region via nucleation and induces a higher ablation rate. This indicates a possible adjustable balance between the amount of ejected gas-liquid mixture (subsequent to nucleation) and the excitation of the gaseous fraction of ablated matter (through the atomization of the supercritical fluid). Modifying the energetic state of the plasma plume may then influence PLD processes through the nanoparticles generation.

## V. INFLUENCE ON NANOPARTICLES DEPOSITION

To study the effect of the temporal shape of various laser pulses on the collected material from the plume, thin films were elaborated by pulsed laser deposition with irradiation sequences provided by SP, OP, LP, and DP ( $N=9 \times 10^5$  pulses,  $P \sim 10^{-5}$  Pa). The FEG-SEM images of the resulting films are presented in Fig. 10. The surface morphologies of the deposited films are dominated by nanoparticles (with radii between tens and hundreds of nanometer) with a density strongly dependent on the temporal profile of the laser pulses. Nanoparticles radius distributions, ranging from 30 to 200 nm and displayed in Fig. 11, indicate a decrease in the particles density from SP (presenting the highest number of nanoparticles) to DP film (density minimum). Intermediate distributions can be determined for OP- and LP-induced films. The relative abundance of each radius is displayed in double-logarithmic scale in the inset of Fig. 11 and is similar for the four temporal distributions. These size distributions  $f(r)$  are characterized by a two slope behavior with  $f_1(r) \sim r^{-2}$  for  $r < 80$  nm and  $f_2(r) \sim r^{-3.7}$  for  $r > 80$  nm, which is in concordance with previous reports in the literature.<sup>27</sup>

Two main classes of processes are usually invoked to address the problem of nanoparticle generation<sup>20</sup>: condensation or nucleation of particles in the plasma or gas phase on one hand and direct ejection of aggregates from the liquefied target on the other hand. The condensation processes are dominant when the collision rate between particles in the atomic vapor is high with respect to the characteristic time of the expansion.<sup>20</sup> These mechanisms were found to lead to nanoparticles with low radii ranging from few nanometer to few tens of nanometers.<sup>20,21,89,90</sup> The direct liquid ejection mechanisms are associated to the formation, hydrodynamic motion, and ejection of liquid-density layers separated by

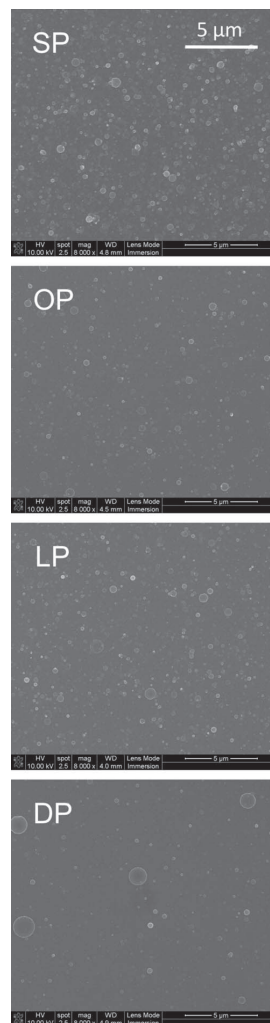


FIG. 10. SEM images of thin films produced with SP, OP, LP, and DP indicating the presence of nanoparticles in different contents and sizes.

lower-density gaps composed by a liquid-gas mixture<sup>6,20,19,91–93</sup>. This structuring of the ablated matter is a consequence of the rarefaction waves propagation in the irradiated material during the first stages of expansion.<sup>94,95</sup> The above observations suggest that this mechanism can be controlled by the balance between mechanical and thermal energies of the expanding material.<sup>96</sup> Influences are expected as well on the condensation mechanism as temperature and pressure condition may vary.

We will focus below on the second mechanism (direct ejection of liquid particles) to explain our experimental findings, especially for larger size particulates. The reduction in nanoparticles deposition on the film surfaces seen in Fig. 11 can be linked to the enhancement of plasma excitation via a temperature control mechanism as this may influence the

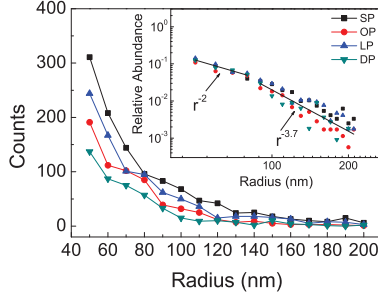


FIG. 11. (Color online) Nanoparticles radius distributions on the surfaces of films produced with SP (square), OP (circle), LP (upward triangle), and DP (inward triangle). Inset: normalized particles abundance with respect to radii for SP, OP, LP, and DP (double-logarithmic scale) and fit lines in the form of  $r^\alpha$  with  $\alpha=-2$  for  $r < 80$  nm and  $-3.7$  for  $r > 80$  nm.

thermomechanical balance. At the fluence used here ( $5.8 \text{ J/cm}^2$ ), the plasma heating is associated with the increase in the ionic signal in this case on the expenses of neutral population. These aspects were previously identified to be the consequence of reaching supercritical fluid states rather than entering the two-phase region as noted for SP. This shows a strong correlation between the nanoparticles generation and the mechanisms leading to a gas-liquid mixture ejection directly from the target to which we add the distinct mechanical ejection of liquid layers. These liquid layers were indicated in hydrodynamic simulations as long-living along binodal liquid-density plateaus sandwiched between gas layers upon expansion.<sup>6,20</sup> Inhomogeneous matter expulsion was also confirmed by the time-resolved optical microscopy observations reported in Ref. 94.

We will follow below the evolution of the nanolayers that have consequences on nanoparticles accumulation on substrates in different conditions of exposure feedthrough. As exposed in Refs. 20 and 93, the ablated matter configuration discussed above can lead to a direct mechanism of nanoparticles generation. If the plateau lifetime is long enough, a Rayleigh-Taylor instability can occur inducing the decomposition of the liquid layer in droplets with radii described by<sup>20,93</sup>

$$r_p = \left( \frac{9\pi h_p^2 \sigma}{P_i} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

where  $h_p$  is the thickness of the plateau,  $\sigma$  the surface tension, and  $P_i$  the pressure between the gap and the plateau. Droplets can also be formed in the gap through the competitive actions of hydrodynamics and surface-tension forces. The maximum radius of stable droplets is then given by<sup>20,93</sup>

$$r_g = \left[ \frac{15\sigma}{\rho(dv/dz)^2} \right]^{1/3}, \quad (7)$$

where  $\rho$  is the density and  $dv/dz$  is the velocity gradient in the gap.

To address more precisely the contribution of the liquid layer ejection and decomposition through Rayleigh-Taylor

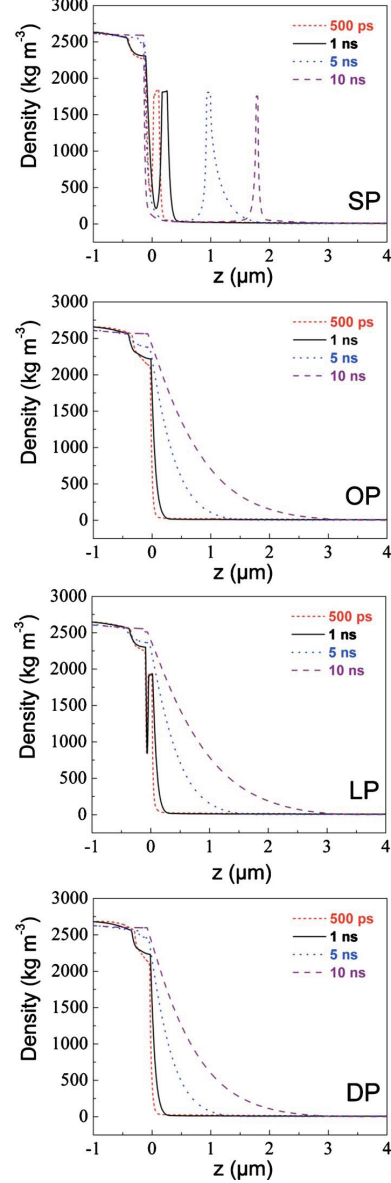


FIG. 12. (Color online) Density profiles at four different moments during the simulated hydrodynamic expansion of Al under the action of SP, OP, LP, and DP laser pulses. The observed plateau at quasiliquid density corresponds to a confined liquid phase. The incident fluence is  $5.8 \text{ J/cm}^2$ .

instabilities to the nanoparticles generation in our case, the results of the hydrodynamic simulations described above are used to compute the material density profile  $\rho(z)$  close to the solid surface at different moments after the laser impact (500 ps, 1, 5, and 10 ns) for the four temporal distributions of energy deposition (SP, OP, DP, and LP). The results are reported in Fig. 12. The position  $z=0$  corresponds to the solid

surface (bulk for  $z < 0$ ). The profile induced with the SP at 500 ps shows a plateau at liquid density separated from the surface by a thin gaseous area. This plateau survives until 10 ns and is moving away of the surface (at  $\sim 200$  m/s). The temporal distribution LP generates a plateau resembling pattern, with less distinct separation from the unablated matter. The latter is suppressed after several nanosecond and recondensation at solid density occurs. The OP and DP exposures do not lead to the formation of a plateau at liquid density, we only observe a continuous decreasing from solid to low density.

Moreover, the simulation results can be used to calculate the droplets radii described by the Eqs. (6) and (7). In our conditions, the lifetime of the quasiliquid-density plateau can be estimated between 1 and 10 ns. Then we choose to evaluate the droplets sizes associated to the ejection and decomposition of the plateau in the case of SP irradiation sequence at  $t = 10$  ns after laser exposure. The numerical computation results allows to estimate the different parameters involved: the plateau thickness  $h_p = 25$  nm, the pressure between the gap and the plateau  $P_i = 3.13$  MPa and the velocity gradient in the gap  $(dv/dz) = 1.6 \times 10^9$  s $^{-1}$ . The density of liquid aluminum is taken as  $\rho = 2500$  kg m $^{-3}$ . The surface tension is calculated through the following equation<sup>97</sup>  $\sigma = \sigma_0 + a(T - T_m)$  with  $\sigma_0 = 0.83$  Nm $^{-1}$  the surface tension of the equilibrium liquid,  $a = -1.34 \times 10^{-4}$  N m $^{-1}$  K $^{-1}$  a phenomenological constant and  $T_m$  the melting temperature of Al. The simulated temperatures in the plateau and in the gap at 10 ns after laser irradiation are 3900 K and 3800 K, respectively. We obtain liquid surface tensions of 0.46 Nm $^{-1}$  in the plateau and 0.47 Nm $^{-1}$  in the gap that intervene in estimating the radii. The mean radius of droplets formed consequently to the plateau decomposition is  $r_p \approx 140$  nm while the maximum radius of particulates formed in the gap is  $r_g \approx 100$  nm. These values are in good agreement with the experimental findings presented in Fig. 11, being at the middle of the distributions.

Several effects induced by the temporal shaping of laser pulses with the optimal sequences (OP, LP, and DP) can be now correlated. The experimentally observed nanoparticles density is reduced without a change in the relative abundance. The phase explosion efficiency is progressively decreased in the favor of hot material decomposition that accentuates the efficiency of the transition to gas phase. The computed evolving liquid-density plateau is progressively suppressed. These observations suggest that the decomposition following the instability of the ejected liquid shell plays a major role in the formation of nanoparticles of radii  $< 200$  nm induced by femtosecond laser ablation in our energetic conditions.

## VI. CONCLUSION

In conclusion, we have shown the possibility to influence and optimize the optical emission of the different atomic species in the ablation plume from ultrafast laser irradiated Al targets. An adaptive procedure based on the spectroscopic analysis of the plasma luminescence was used to lock up the temporal shapes for laser pulses which determine specific

emission signals of the plume. The enhancement of the ionic (Al-II) emission with respect to the neutral (Al-I) signal is achieved through a suited temporal tailoring of the laser pulses on picosecond scales. The influence of this optimized temporal distribution on optical plasma emission is compared to simpler shapes corresponding to stretched and double pulses in order to provide insights into the optimization processes. While the femtosecond unshaped pulse leads to a weak ionization level, the optimized, double, and long pulses (LPs) generate a larger amount of Al-II ions in the leading part of the plume following a strong temperature gradient at the front. Consequence of a higher and more confined energy coupling, this is achieved through an optimal surface pre-excitation by the leading part of the laser pulse which enhances the absorption of the trailing part. The energy threshold to establish an efficient preparation of the superficial layers is determined. The optimization effect starts with the onset of optical modification and is maximum close to the visible macroscopic ablation threshold. As the energy is coupled in the evolving material, this leads as a side consequence to a lower ablation rates for the temporally shaped pulses than those induced by the femtosecond pulse.

Thin films were elaborated in order to study the influence of temporal shaping of laser pulses on the PLD processes. The efficiency of nanoparticles generation appears to be also controllable through the temporal shapes of the laser pulses. The femtosecond unshaped pulses leads to a high density of nanoparticles at the deposition surface. The use of the optimized, double, or stretched pulses allows to reduce the nanoparticles production by balancing the thermomechanical energy content.

Numerical simulations were performed to support the interpretation. The theoretical results allow to explain the influence of the laser pulses temporal shape on optical plasma emission in terms of modifications of the spatial temperature and density profiles in the plasma. Moreover, the efficiency of the nanoparticles generation can be correlated with the ejection of nanosized liquid layers. This liquid layer could lead to nanoparticles formation through its decomposition following a Rayleigh-Taylor instability or surface-tension phenomena.

The reported influence of the temporal shaping of femtosecond laser pulses on the optical plasma emission and on nanoparticles generation implies a direct modification of the ablation mechanisms. Our study suggests that the temporal shaping of initially ultrafast laser pulses allows to control the balance between the different relaxation paths of the incident energy. In particular, the femtosecond laser pulse induces an ablation dominated by homogeneous nucleation processes in the liquid phase. The optimal tailoring of the laser pulses allows to reduce the weight of the phase explosion process and to enhance the mechanisms related to the atomization of the supercritical fluid inducing a more efficient transition to the gas phase. Through the temporal pulse shape the balance between the two mechanisms can be regulated.

The influence, reported in this paper, of the femtosecond laser pulses temporal tailoring on the relaxation paths followed by the excited matter opens a range of perspectives, in particular, in the field of PLD or LIBS applications where the control of ablated materials characteristics is of prime interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Patrick Combis from Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) for his support

in the development of the Esther code provided by CEA and acknowledge the generous support of the Agence Nationale de la Recherche.

\*florence.garrelie@univ-st-etienne.fr

†razvan.stoian@univ-st-etienne.fr

- <sup>1</sup>B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **63**, 109 (1996).
- <sup>2</sup>R. Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, C. Jonin, P. Laporte, S. Valette, A. Fraczekiewicz, and R. R. Fortunier, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3886 (2002).
- <sup>3</sup>D. Perez and L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* **67**, 184102 (2003).
- <sup>4</sup>J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, and E. Audouard, *Phys. Rev. B* **71**, 165406 (2005).
- <sup>5</sup>F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Droff, J. Margot, and M. Sabsabi, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2573 (2001).
- <sup>6</sup>J. P. Colombier, P. Combis, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, E. Audouard, and R. Stoian, *Phys. Rev. B* **74**, 224106 (2006).
- <sup>7</sup>M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, M. Sentis, K. V. Khishchenko, and P. R. Levashov, *Phys. Rev. B* **75**, 235414 (2007).
- <sup>8</sup>A. K. Upadhyay, N. A. Inogamov, B. Rethfeld, and H. M. Urbassek, *Phys. Rev. B* **78**, 045437 (2008).
- <sup>9</sup>D. P. Banks, C. Grivas, J. D. Mills, R. W. Eason, and I. Zergioti, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 193107 (2006).
- <sup>10</sup>R. Fardel, M. Nagel, F. Nüesch, T. Lippert, and A. Wokaun, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 061103 (2007).
- <sup>11</sup>B. Le Droff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, and Y. von Kaenel, *Spectrochim. Acta, Part B* **56**, 987 (2001).
- <sup>12</sup>A. Assion, M. Wollenhaupt, L. Haag, F. Mayorov, C. Sarpe-Tudoran, M. Winter, U. Kutschera, and T. Baumert, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **77**, 391 (2003).
- <sup>13</sup>K. Stelmazczyk, P. Rohwetter, G. Méjean, J. Yu, E. Salmon, J. Kasparian, R. Ackermann, J.-P. Wolf, and L. Wöste, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3977 (2004).
- <sup>14</sup>J. Perrière, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J. C. Loulergue, and J. Etchepare, *J. Appl. Phys.* **91**, 690 (2002).
- <sup>15</sup>F. Garrelie, A. S. Loir, C. Donnet, F. Rogemond, R. Le Harzic, M. Belin, E. Audouard, and P. Laporte, *Surf. Coat. Technol.* **163-164**, 306 (2003).
- <sup>16</sup>R. Teghil, L. D'Alessio, A. De Bonis, D. Ferro, A. Galasso, G. Lanza, A. Santagata, P. Villani, and D. J. Sordet, *Thin Solid Films* **517**, 1880 (2009).
- <sup>17</sup>M. Jelinek, A. Klini, C. Grivas, J. Lancok, V. Studnicka, J. Chval, A. Mackova, and C. Fotakis, *Appl. Surf. Sci.* **197-198**, 416 (2002).
- <sup>18</sup>S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, and Y. Lereah, *Phys. Rev. B* **69**, 144119 (2004).
- <sup>19</sup>S. Amoroso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, and X. Wang, *Phys. Rev. B* **71**, 033406 (2005).
- <sup>20</sup>E. Lescaute, L. Hallo, D. Hebert, B. Chimier, B. Etchessahar, V. Tikhonchuk, J.-M. Chevalier, and P. Combis, *Phys. Plasmas* **15**, 063507 (2008).
- <sup>21</sup>T. E. Itina, K. Gouriet, L. V. Zhigilei, S. Noël, J. Hermann, and M. Sentis, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7656 (2007).
- <sup>22</sup>S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, G. Ausanio, V. Iannotti, and L. Lanotte, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4502 (2004).
- <sup>23</sup>F. Garrelie, N. Benchikh, C. Donnet, R. Y. Fillit, J. N. Rouzaud, J. Y. Laval, and A. Pailleret, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **90**, 211 (2007).
- <sup>24</sup>B. Liu, Z. Hu, Y. Che, Y. Chen, and X. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 044103 (2007).
- <sup>25</sup>J. Perrière, C. Boulmer-Leborgne, R. Benzerga, and S. Tricot, *J. Phys. D* **40**, 7069 (2007).
- <sup>26</sup>S. Amoroso, R. Bruzzese, X. Wang, N. N. Nedialkov, and P. A. Atanasov, *Nanotechnology* **18**, 145612 (2007).
- <sup>27</sup>S. Noël, J. Hermann, and T. Itina, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6310 (2007).
- <sup>28</sup>M. S. B. Darby, T. C. May-Smith, R. W. Eason, T. Donnelly, J. G. Lunney, and K. D. Rogers, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3364 (2008).
- <sup>29</sup>B. Sallé, O. Gobert, P. Meynadier, M. Perdrix, G. Petite, and A. Semerok, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **69**, S381 (1999).
- <sup>30</sup>A. Semerok and C. Dutouquet, *Thin Solid Films* **453-454**, 501 (2004).
- <sup>31</sup>R. Le Harzic, D. Breitling, M. Weikert, S. Sommer, C. Föhl, S. Valette, C. Donnet, E. Audouard, and F. Dausinger, *Appl. Surf. Sci.* **249**, 322 (2005).
- <sup>32</sup>N. Jegenyes, J. Etchepare, B. Reynier, D. Scuderi, A. Dos-Santos, and Z. Tóth, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **91**, 385 (2008).
- <sup>33</sup>S. Singha, Z. Hu, and R. J. Gordon, *J. Appl. Phys.* **104**, 113520 (2008).
- <sup>34</sup>J. Alcántara, J. Vadillo, and J. Laserna, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **92**, 963 (2008).
- <sup>35</sup>T. Donnelly, J. G. Lunney, S. Amoroso, R. Bruzzese, X. Wang, and X. Ni, *J. Appl. Phys.* **106**, 013304 (2009).
- <sup>36</sup>I. H. Chowdhury, X. Xu, and A. M. Weiner, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 151110 (2005).
- <sup>37</sup>Y. P. Deng, X. H. Xie, H. Xiong, Y. X. Leng, C. F. Cheng, H. H. Lu, R. X. Li, and Z. Z. Xu, *Opt. Express* **13**, 3096 (2005).
- <sup>38</sup>T. Y. Choi, D. J. Hwang, and C. P. Grigoropoulos, *Appl. Surf. Sci.* **197-198**, 720 (2002).
- <sup>39</sup>Z. Zhang, P. A. Van Rompay, and P. P. Pronko, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 431 (2003).
- <sup>40</sup>R. Noll, R. Sattmann, V. Sturm, and S. Winkelmann, *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 419 (2004).
- <sup>41</sup>V. I. Babushok, F. C. DeLucia, Jr., J. L. Gottfried, C. A. Munson, and A. W. Miziolek, *Spectrochim. Acta, Part B* **61**, 999 (2006).
- <sup>42</sup>A. Santagata, R. Teghil, G. Albano, D. Spera, P. Villani, A. De Bonis, G. P. Parisi, and A. Galasso, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 863 (2007).
- <sup>43</sup>V. N. Rai, F. Y. Yueh, and J. P. Singh, *Appl. Opt.* **47**, G21



- (2008).
- <sup>44</sup>V. Pinon, C. Fotakis, G. Nicolas, and D. Anglos, *Spectrochim. Acta, Part B* **63**, 1006 (2008).
  - <sup>45</sup>R. Teghil, L. D'Alessio, A. Santagata, M. Zaccagnino, D. Ferro, and D. J. Sordet, *Appl. Surf. Sci.* **210**, 307 (2003).
  - <sup>46</sup>N. Jegenyess, Z. Toth, B. Hopp, J. Klebiczki, Z. Bor, and C. Fotakis, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 4667 (2006).
  - <sup>47</sup>S. Noël and J. Hermann, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 053120 (2009).
  - <sup>48</sup>A. M. Weiner, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1929 (2000).
  - <sup>49</sup>M. Spyridaki, E. Koudoumas, P. Tzanetakis, C. Fotakis, R. Stoian, A. Rosenfeld, and I. V. Hertel, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1474 (2003).
  - <sup>50</sup>T. Gunaratne, M. Kangas, S. Singh, A. Gross, and M. Dantus, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 197 (2006).
  - <sup>51</sup>M. Guillermin, C. Liebig, F. Garrelie, R. Stoian, A. S. Loir, and E. Audouard, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5163 (2009).
  - <sup>52</sup>B. J. Garrison, T. E. Itina, and L. V. Zhigilei, *Phys. Rev. E* **68**, 041501 (2003).
  - <sup>53</sup>P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, *Phys. Rev. B* **73**, 134108 (2006).
  - <sup>54</sup>R. S. Judson and H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1500 (1992).
  - <sup>55</sup>A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, *Science* **282**, 919 (1998).
  - <sup>56</sup>C. Daniel, J. Full, L. González, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda, and L. Wöste, *Science* **299**, 536 (2003).
  - <sup>57</sup>A. Lindinger, C. Lupulescu, M. Plewiczki, F. Vetter, A. Merli, S. M. Weber, and L. Wöste, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 033001 (2004).
  - <sup>58</sup>R. Stoian, A. Mermillod-Blondin, N. M. Bulgakova, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, M. Spyridaki, E. Koudoumas, P. Tzanetakis, and C. Fotakis, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 124105 (2005).
  - <sup>59</sup>H. Dachraoui and W. Husinsky, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 107601 (2006).
  - <sup>60</sup>X. Zhu, T. C. Gunaratne, V. V. Lozovoy, and M. Dantus, *Opt. Express* **15**, 16061 (2007).
  - <sup>61</sup>R. Hergenröder, M. Miclea, and V. Hommes, *Nanotechnology* **17**, 4065 (2006).
  - <sup>62</sup>J. M. Liu, *Opt. Lett.* **7**, 196 (1982).
  - <sup>63</sup>S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2716 (1997).
  - <sup>64</sup>M. Hashida, A. F. Semerok, O. Gobert, G. Petite, and J.-F. Wagner, *Proc. SPIE* **4423**, 178 (2001).
  - <sup>65</sup>A. R. Striganov and N. S. Sventitskii, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (IFI/Plenum, New York, Washington, 1968).
  - <sup>66</sup>The previous reported line of Al-II at 618.157 and 618.168 nm in Ref. 51 is not considered anymore. This transition was previously associated with an Al-II line at 618.157 nm which was presenting an anomalous behavior. It is conceivable that we observe the Fe-I transitions at 618.02 or 618.799 nm.
  - <sup>67</sup>A. V. Bushman, I. V. Lomonosov, and V. E. Fortov, *Sov. Technol. Rev. B* **5**, 1 (1993).
  - <sup>68</sup>J. P. Colombier, P. Combis, R. Stoian, and E. Audouard, *Phys. Rev. B* **75**, 104105 (2007).
  - <sup>69</sup>E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, London, 1985).
  - <sup>70</sup>W. Ebeling, A. Förster, V. Fortov, V. Griaznov, and A. Polishchuk, *Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas* (Teubner, Stuttgart, 1991).
  - <sup>71</sup>L. Spitzer, *Physics of Fully Ionized Gases* (Interscience, New York, 1967).
  - <sup>72</sup>J. P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, and R. Stoian, *Phys. Rev. E* **77**, 036409 (2008).
  - <sup>73</sup>S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man, *Sov. Phys. JETP* **39**, 375 (1974).
  - <sup>74</sup>Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, *Phys. Rev. B* **77**, 075133 (2008).
  - <sup>75</sup>D. O. Gericke, M. S. Murillo, and M. Schlages, *Phys. Rev. E* **65**, 036418 (2002).
  - <sup>76</sup>J. Daligault and D. Mozyrsky, *Phys. Rev. E* **75**, 026402 (2007). <http://www.t4.lanl.gov/opacity/tops.html>
  - <sup>77</sup>N. H. Magee, Jr., J. Abdallah, Jr., R. E. H. Clark *et al.*, *Astrophysical Applications of Powerful New Databases*, Astronomical Society of the Pacific Conference Series Vol. 78, edited by S. J. Adelman and W. L. Wiese (Astronomical Society of the Pacific, San Francisco, 1995), p. 51.
  - <sup>78</sup>D. K. Kim and I. Kim, *Phys. Rev. E* **68**, 056410 (2003).
  - <sup>80</sup>C. Aragón and J. A. Aguilera, *Spectrochim. Acta, Part B* **63**, 893 (2008).
  - <sup>81</sup>J. A. Aguilera and C. Aragón, *Spectrochim. Acta, Part B* **59**, 1861 (2004).
  - <sup>82</sup>X. Wang, S. Amoroso, and J. Xia, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5211 (2009).
  - <sup>83</sup>S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, M. Chaker, B. Le Drogoff, O. Barthelemy, J. Margot, and M. Sabsabi, *Phys. Plasmas* **11**, 2182 (2004).
  - <sup>84</sup>N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, and O. F. Bobrenok, *Phys. Rev. E* **62**, 5624 (2000).
  - <sup>85</sup>A. Miotello and R. Kelly, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3535 (1995).
  - <sup>86</sup>B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. Dwayne Miller, *Science* **302**, 1382 (2003).
  - <sup>87</sup>M. Kandyala, T. Shih, and E. Mazur, *Phys. Rev. B* **75**, 214107 (2007).
  - <sup>88</sup>M. Guillermin, A. Klini, J. P. Colombier, F. Garrelie, D. Gray, C. Liebig, E. Audouard, C. Fotakis, and R. Stoian, *Opt. Express* **18**, 11159 (2010).
  - <sup>89</sup>A. V. Bulgakov, I. Ozerov, and W. Marine, *Thin Solid Films* **453-454**, 557 (2004).
  - <sup>90</sup>A. K. Upadhyay and H. M. Urbassek, *Phys. Rev. B* **73**, 035421 (2006).
  - <sup>91</sup>T. E. Glover, *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 125 (2003).
  - <sup>92</sup>T. E. Glover, G. D. Ackerman, A. Belkacem, P. A. Heimann, Z. Hussain, R. W. Lee, H. A. Padmore, C. Ray, R. W. Schoenlein, W. F. Steele, and D. A. Young, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 236102 (2003).
  - <sup>93</sup>B. Chimier and V. T. Tikhonchuk, *Phys. Rev. B* **79**, 184107 (2009).
  - <sup>94</sup>K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyer-ter-Vehn, and S. I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 224 (1998).
  - <sup>95</sup>N. Inogamov, Y. Petrov, S. Anisimov, A. Oparin, N. Shaposhnikov, D. von der Linde, and J. Meyer-ter-Vehn, *JETP Lett.* **69**, 310 (1999).
  - <sup>96</sup>J. P. Colombier, E. Audouard, P. Combis, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and R. Stoian, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9597 (2009).
  - <sup>97</sup>J. E. Jensen, W. A. Tuttle, R. B. Stewart, H. Brechna, and A. G. Prodell, *Brookhaven National Laboratory Selected Cryogenic Data Notebook* (Brookhaven National Laboratory, New York, 1980).

# Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples

F. Garrelie, J. P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M.  
Bounhalli, S. Reynaud, and O. Parriaux

*Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France  
CNRS, UMR 5516, Laboratoire Hubert Curien, F-42000, Saint-Etienne, France  
Université de Saint-Etienne, Jean-Monnet, F-42000, Saint-Etienne, France  
[florence.garrelie@univ-st-etienne.fr](mailto:florence.garrelie@univ-st-etienne.fr)*

**Abstract:** The sensitivity of grating-coupled Surface Plasmon Polaritons (SPPs) on metallic surface has been exploited to investigate the correlation between ripples formation under ultrashort laser exposure and SPPs generation conditions. Systematic examination of coupling of single ultrashort laser pulse on gratings with appropriate periods ranging from 440 nm to 800 nm has been performed. Our approach reveals that a surface plasmon is excited only for an appropriate grating period, the nickel sample exhibits fine ripples pattern, evidencing the plasmonic nature of ripples generation. We propose a systematic investigation supported by a comprehensive study on the obtained modulation of such a coupling efficiency by means of a phenomenological Drude-Lorentz model which captures possible optical properties modification under femtosecond irradiation.

© 2011 Optical Society of America

**OCIS codes:** (320.2250) Femtosecond phenomena; (220.4000) Microstructure fabrication; (240.6680) Surface plasmons.

---

## References and links

1. M. Birnbaum, "Semiconductor surface damage produced by ruby lasers," *J. Appl. Phys.* **36**(11), 3688–3689 (1965).
2. D. C. Emmony, R. P. Howson, and L. J. Willis, "Laser mirror damage in germanium at 10.6  $\mu\text{m}$ ," *Appl. Phys. Lett.* **23**(11), 598–600 (1973).
3. Z. Guosheng, P. M. Fauchet, and A. E. Siegman, "Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination," *Phys. Rev. B* **26**(10), 5366–5381 (1982).
4. J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, "Laser-induced periodic surface structure," *Phys. Rev. B* **27**(2), 1141–1154 (1983).
5. A. E. Siegman and P. M. Fauchet, "Stimulated wood anomalies on laser illuminated surfaces," *IEEE J. Quant. Elect.* **22**(8), 1384–1403 (1986).
6. A. Borowiec and H. K. Haugen, "Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. Lett.* **82**(25), 4462–4464 (2003).
7. E. M. Hsu, T. H. R. Crawford, H. F. Tiedje, and H. K. Haugen, "Periodic surface structures on gallium phosphide after irradiation with 150 fs 7 ns laser pulses at 800 nm," *Appl. Phys. Lett.* **91**(11), 111102 (2007).
8. J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov, "Ripples revisited: non classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transient dielectrics," *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 891–895 (2002).
9. G. Miyaji and K. Miyazaki, "Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses," *Opt. Express* **16**(20), 16265–16271 (2008).
10. M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu and Z. Xu, "Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser," *ACS Nano* **3**(12), 4062–4070 (2009).
11. J. Wang and C. Guo, "Formation of extraordinarily uniform periodic structures on metals induced by femtosecond laser pulses," *J. Appl. Phys.* **100**(2), 023511 (2006).
12. J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Krger, "On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond laser pulses," *J. Appl. Phys.* **106**(10), 104910 (2009).

#142205 - \$15.00 USD  
(C) 2011 OSA

Received 7 Feb 2011; revised 4 Mar 2011; accepted 6 Mar 2011; published 25 Apr 2011  
9 May 2011 / Vol. 19, No. 10 / OPTICS EXPRESS 9035

13. M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, and Z. Xu, "Mechanisms of ultrafast laser-induced deep-subwavelength gratings on graphite and diamond," *Phys. Rev. B* **79**(12), 125436 (2009).
14. A. D. Boardman, ed., *Electromagnetic Surface Modes* (Wiley, 1982).
15. H. Raether, "Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings," in *Springer Tracts in Modern Physics*, (Springer, 1988), Vol. 111.
16. A. Y. Vorobyev and C. Guo, "Femtosecond laser-induced periodic surface structure formation on tungsten," *J. Appl. Phys.* **104**(6), 063523 (2008).
17. T. Tomita, K. Kinoshita, S. Matsuo, and S. Hashimoto, "Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple structures," *Appl. Phys. Lett.* **90**(15), 153115 (2007).
18. Y. Yang, J. Yang, L. Xue, and Y. Guo, "Surface patterning on periodicity of femtosecond laser-induced ripples," *Appl. Phys. Lett.* **97**(14), 141101 (2010).
19. Y. Han and S. Qu, "The ripples and nanoparticles on silicon irradiated by femtosecond laser," *Chem. Phys. Lett.* **495**(4–6), 241–244 (2010).
20. Q. Z. Zhao, S. Malzer, and L. J. Wang, "Formation of subwavelength periodic structures on tungsten induced by ultrashort laser pulses," *Opt. Lett.* **32**(13), 1932–1934 (2007).
21. J. M. Liu, "Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes," *Opt. Lett.* **7**(5), 196–198 (1982).
22. D. E. Gray, *American Institute of Physics Handbook*, 3rd. ed. (McGraw Hill, 1972).
23. E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, 1985).
24. A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices," *Appl. Opt.* **37**, 5271–5283 (1998).
25. J. Bonse, A. Rosenfeld, and J. Kruger, "Implications of transient changes of optical and surface properties of solids during femtosecond laser pulse irradiation to the formation of laser-induced periodic surface structures," *Appl. Surf. Sci.* (to be published). DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.11.059.
26. Z. Lin and L. V. Zhigilei, "Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium," *Phys. Rev. B* **77**(7), 075133 (2008).
27. P. E. Hopkins, J. M. Klopff, and P. M. Norris, "Influence of interband transitions on electron-phonon coupling measurements in Ni films," *Appl. Opt.* **46**(11), 2076–2083 (2007).

## 1. Introduction

Laser-Induced Periodical Surface Structures (LIPSS) were first observed by Birnbaum on semiconductor surfaces [1]. Pioneering works to determine the physical processes responsible for periodic micro- and nanostructuring in laser interaction were started thirty years ago. They reveal that LIPSS depend on the irradiation conditions as well as the material properties [2–4]. Among them, the interference phenomena between the incident pulse and a secondary surface electromagnetic wave generated by scattering of laser radiation has been mostly accepted [5]. More recently, ultrafast laser irradiated wide band-gap dielectrics, semi-conductors or metals exhibit periodic structures often much smaller than the laser wavelength  $\lambda$ , in contrast with structures formed under long-pulse irradiation with periods close to  $\lambda$  [6, 7]. When solids are exposed to ultrashort laser pulses, the exact mechanisms responsible for the ripples formation are still debated and various effects associated with short timescales have been proposed to explain the observed structures [8–13]. As ripples have been found to grow along the direction perpendicular to the laser polarization, even if high spatial frequency LIPSS parallel to the incident electric field have been reported, the hypothesis has been made that ripples can be attributed to the excitation of surface plasmon polaritons [10–12]. Surface plasmons are collective longitudinal oscillations of electrons propagating along a metal-dielectric interface at optical frequencies and it is well known that a surface plasmon is necessarily excited by a TM polarized wave [14, 15]. Due to the effective coupling of the incident electromagnetic radiation with the plasmon oscillation, a significant enhancement of the field in the vicinity of the structure can be produced, explaining the polarization dependence of ripples. In the initial stage of ripples formation, the plasmonic wave is supposed to be the main mechanism and the ripples period  $\Lambda_{LIPSS}$  is related to the plasmon coupling theory and derived from previous long-pulse laser experiments [5]:

$$\Lambda_{LIPSS} = \frac{\lambda}{\eta \pm \sin \theta}, \quad (1)$$

where  $\eta = \Re[\tilde{\epsilon}_m \epsilon_d / (\epsilon_d + \tilde{\epsilon}_m)]^{1/2}$  is the real part of the effective index of the surface plasmon mode,  $\theta$  is the angle of incidence of the laser on the sample surface,  $\lambda$  is the incident light wavelength and  $\pm$  refers to the backwards and forwards propagating surface wave at the metal surface.  $\epsilon_d$  refers to the permittivity of the dielectric medium and  $\tilde{\epsilon}_m = \epsilon_r + i\epsilon_i$  to the complex dielectric constant of the metal. Typically,  $\eta \simeq 1$  for metals and therefore, for normally incident laser light, Eq.(1) reduces to  $\Lambda_{LIPSS} \simeq \lambda$ . However, most experimental observations of ripples pattern show a spatial period  $\Lambda_{LIPSS}$  smaller than  $\lambda$  [6, 7, 16], suggesting the implication of other processes as discussed above.

In experiments performed on clean surfaces, roughness provides the required momentum to excite surface plasmons, acting as a broadband random grating. In this work, to investigate the mechanism of surface plasmon generation with ultrashort pulse, we propose to provide an experimental evidence that plasmon resonance initiates ripples formation on a grating surface of wave vector  $k_G = 2\pi N / \Lambda_G$ , where  $N$  is an integer which represents the diffraction order and  $\Lambda_G$  the period of the grating. A grating acts as a coupler between an incident plane wave and the surface plasmon field. An ultrafast laser beam impinging onto the surface at normal incidence should be coupled into a surface plasmon field for a very well-defined coupling grating period. Gratings diffract light in different orders, one of which being used to couple the free-space wave to the plasmon. The spatial harmonics along  $x$  of an incident beam impinging on a grating of period  $\Lambda_G$  at a resonant angle  $\theta$  satisfies the relation:

$$\frac{1}{\Lambda_{LIPSS}} = \frac{\sin \theta}{\lambda} \pm \frac{N}{\Lambda_G}. \quad (2)$$

Note that a larger coupling efficiency is obtained by using the first diffraction order. For normal incidence, setting  $N = 1$ , and substituting Eq.(2) into Eq.(1), a maximal coupling is obtained for  $\Lambda_{LIPSS} = \Lambda_G = \lambda / \eta$ . In this frame, the purpose of this work is to investigate surface plasmon resonance conditions for ultrashort single pulse irradiation, validating this grating equation for a given set of grating periodicities.

The paper is organized as follows. The experimental section is devoted to the details of grating preparation on nickel surface, methodological approach and the irradiation procedure. The following section describes the results obtained by illuminating the different gratings, showing ripples formation for a well-defined period. Experimental evidence is presented that plasmons are definitively involved in the formation of LIPSS. Finally, to explain quantitatively why the coupling resonance period is lower than expected, the formation of LIPSS is discussed in the framework of the conventional surface plasmon theory and in terms of the substantial modifications of the optical properties under ultrashort exposure. A conclusion section summarizes the results.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Sample preparation and characterization

A Mach-Zehnder interference scheme was used to create a number of corrugation gratings of different period on different nickel plates coated with a thin photoresist (Shipley SPR505A) layer, as displayed on Fig. 1(a). The resist layer was deposited on a Ni-substrate by spin coating. The standard photoresist process chemistry was adapted to permit grating exposure on such high-reflectivity metallic substrate. The formation of a standing wave within the resist layer leads to interference fringes of poor contrast, therefore higher exposure dose is needed, which makes the fabrication of deep gratings on these reflective substrates difficult. In order to prevent

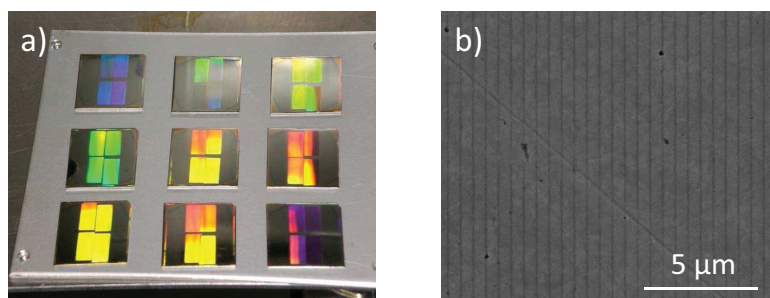


Fig. 1. (a) All corrugation gratings of different periods on nickel plates, under natural light illumination. (b) SEM image of the  $\Lambda_G = 560$  nm grating.

the formation of a field antinode within the resist layer, the resist thickness should be rather thin and 140 nm thickness was chosen. A difficulty faced with a metal surface is that the electric field at the surface is close to zero since one has to use the TE polarization to create a high contrast interferogramme. The risk is therefore high that there still are some nanometers of unexposed and undeveloped photoresist at the groove bottom after development which will prevent the wet etching of the metal substrate in the grooves to take place. To get round this difficulty one first makes a preliminary uniform exposure. This first flood-exposure with non-structured light delivers small but non-zero energy dose everywhere within the resist layer. This dose offset is adjusted to remain just below the photomodification threshold of the resist. The sample is then placed in the interferogramme of a conventional Mach-Zehnder scheme fed by a 30 mW s-polarized He-Cd laser emitting at 442 nm. In the presence of the initial dose threshold all points of the resist layer located where an interference fringe is created get photomodified however small is the dose delivered by the interference fringe. Thus all grooves are open down to the nickel substrate. The physical transfer of the grating from the resist layer to the nickel substrate was made by wet etching using an acidic solution. Nickel requires an acid plus an oxidizer to etch properly. Diluted nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) contains both. A 10:1 dilution gives an etching speed of 1 nm/sec. A particular attention was paid to the verification of the absence of any contamination of the nickel surface due to sample preparation. The grating periods range from  $\Lambda_G = 440$  nm to  $\Lambda_G = 800$  nm with 10 nm increment. This range is supposed to cover all possibilities of plasmonic coupling. An example  $\Lambda_G = 560$  nm is shown on Fig. 1(b). All gratings have the same depth. A depth  $\sigma = 10$  nm was chosen to be large enough to dominate the plasmon coupling effect of the surface roughness and small enough to just represent a seed for plasmon excitation [17, 18].

## 2.2. Ultrafast irradiation

The laser system used in the experiment was an amplified Ti:sapphire laser (Thales) with a pulse duration of 150 fs full width at half-maximum (FWHM) at a repetition rate of 1 kHz and a wavelength of 800 nm. The pulse rate used for samples irradiation was adjusted down to single pulse using a Pockels control unit cell. The experiments presented here have all been performed with a single pulse irradiation to avoid all accumulative phenomena which would erase the memory of plasmon resonance. The feedback mechanisms which would also change the initial periodicity by coupling with the incident light are suppressed by performing single pulse irradiation [19, 20]. The laser beam is focused normally, through an achromatic lens of 50.8 mm focal length, onto the sample that is vertically mounted on an X-Y-Z motorized translation stage. The horizontal polarization is controlled by a plate-polarizer. The dimension of the beam

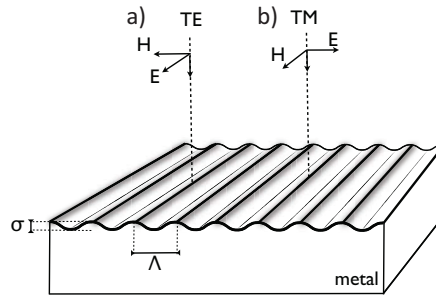


Fig. 2.  $\Lambda$  and  $\sigma$  are the grating period and the grating thickness, respectively. The gratings are illuminated under normal incidence. (a) TE polarization : the electric field is parallel to the grooves. (b) TM polarization : the electric field is perpendicular to the grooves.

(at  $1/e^2$  intensity) has been determined by the classical linear regression of the impact surface versus the energy logarithm, as expected with the rough assumption of a Gaussian beam [21]. All the samples were placed at the image point of an aperture (diameter 2.8 mm) fixed in the set up. The on-target delivered power was finely controlled by density located in the optical path of the laser beam. Ablation of the samples was conducted in the air. The analysis of the modification of the surfaces under the action of femtosecond light pulses was performed using a scanning electron microscope (FEI, NovaNanoSEM). The topography of surface structures was studied in the Acoustic AC mode of an atomic force microscope AFM (Agilent 5500), which is a resonant mode, equivalent to tapping mode of Veeco's AFM.

### 3. Results

Samples with gratings periods in the range 440 to 800 nm have been irradiated with a single shot femtosecond laser beam, either TM or TE polarized as reported on Fig. 2. The small grating depth of 10 nm avoids enhancement of ripples formation resulting from a high roughness. The irradiation of the same sample of nickel without gratings does not lead to ripples formation whatever the polarization of the laser beam, at a laser fluence of  $1.42 \text{ J/cm}^2$ , with a single shot exposure. Fig. 3 shows the SEM images of the samples with initial periods of 710, 760 and 790 nm, irradiated with a TM polarized laser beam at a fluence of  $1.42 \text{ J/cm}^2$ . No fine ripples perpendicular to the polarization are observed for a grating period of 710 nm nor for a grating period of 790 nm, for which we would expect a classical surface plasmon resonance with a femtosecond laser wavelength of 800 nm as discussed in the following section. Interestingly, as reported on the SEM images of the 760 nm period grating, one observes clearly ripples formation for well-defined periods. The period of these fine ripples is close to 760 nm. This is observed only with the TM polarization, which evidences clearly the role of the polarization of the laser beam. This phenomenon gives the experimental evidence of grating assisted surface plasmon laser coupling [10].

In order to go beyond these first qualitative results, a systematic examination of all grating periods has been done. A quantification has been made through the measure of the density of ripples over the surface of the impact, measured as the ratio between the surface covered with ripples and the overall surface of the spot. These results are reported on Fig. 4(a,b) for a fluence of  $1.42 \text{ J/cm}^2$ . For a TE polarization, no ripples are evidenced whatever the period of the gratings on the nickel surface. For TM polarization, a strong increase of the density of ripples is observed for periods of 760 nm, with zero values below 720 nm and above 770 nm. This sharp



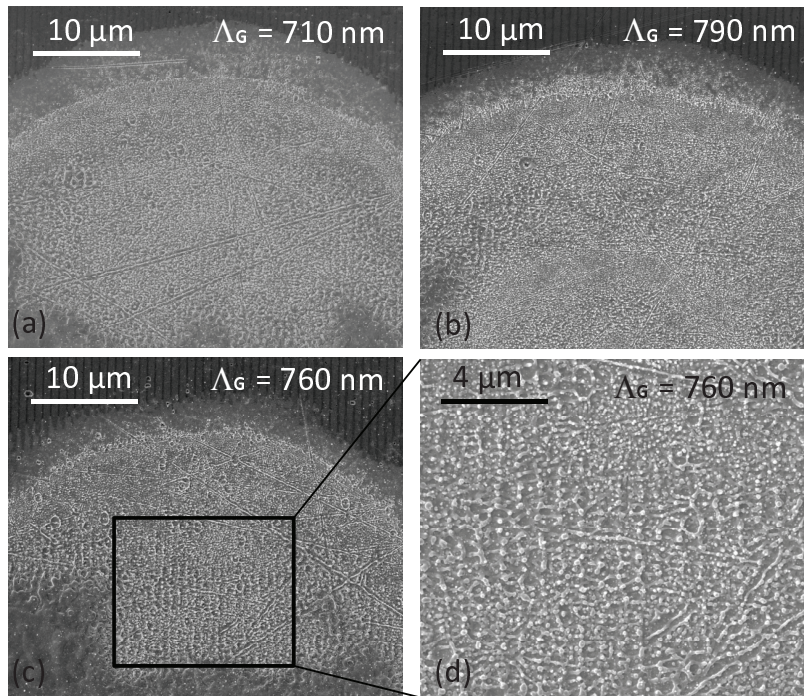


Fig. 3. SEM images of samples with grating of 710 nm (a), 790 nm (b) and 760 nm (c,d) irradiated with a single pulse TM polarized femtosecond laser beam, at a fluence of  $1.42\ \text{J}/\text{cm}^2$ .

resonance will be discussed in the following section from theoretical findings on the observed period. These phenomena occur not only for this value of fluence ( $1.42\ \text{J}/\text{cm}^2$ ), but also for a lower laser fluence of  $0.97\ \text{J}/\text{cm}^2$ , as reported on Fig. 4(c,d). The same behavior is observed at this lower energy, attesting that in a well-defined energy range and under single laser shot exposure, grating assisted surface plasmon coupling is likely to play a precursor role in ripples formation under ultrashort laser irradiation.

#### 4. Discussion

In its simplest form, a surface plasmon polariton is an electromagnetic excitation that may exist at the interface of two media with dielectric constants of opposite signs, for instance nickel and air. The charge density wave is associated with bound TM-polarized electromagnetic wave at the metal dielectric interface. The amplitude of this field decays evanescently into each medium from the considered interface. This field can interfere with the incident laser beam and then can lead to a modulated energy deposition, forming ripples at the surface. To attempt an explanation of the observed behavior regarding the resonant coupling for 750 nm and 760 nm period gratings, we discuss hereafter the effects of ultrashort irradiation on the optical properties leading to a shift in the expected surface plasmon resonance.

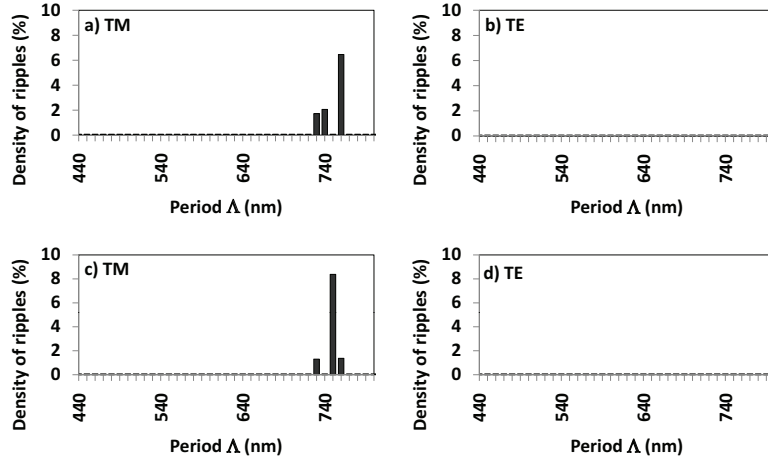


Fig. 4. Role of the TM polarization in well-defined ripples on the irradiated area of the nickel substrate: density of ripples as a function of the period of the grating, with a TM polarization (a,c) and a TE polarization (b,d) and a laser fluence of 1.42 J/cm<sup>2</sup> (a,b) and 0.97 J/cm<sup>2</sup> (c,d). The density of ripples is measured as the ratio between the surface covered with fine ripples and the overall surface of the spot.

#### 4.1. Calculated plasmon wavelength for nickel

Applying the appropriate boundary conditions to the fields at the dielectric/metal interface results in the familiar expression for the plasmon wave vector  $k_{SP} = k'_{SP} + ik''_{SP} = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_d \tilde{\epsilon}_m}{\epsilon_d + \tilde{\epsilon}_m} \right)^{1/2}$ . Provided  $\epsilon_r < -\epsilon_d$ , a condition satisfied at the air/Ni interface for 800 nm in the Palik's data set [23], the plasmon wavelength  $\lambda_{SP}$  corresponds to the real part of  $k_{SP}$  and can be written:

$$\lambda_{SP} = \frac{2\pi}{k'_{SP}} = \lambda \Re \left[ \left( \frac{\epsilon_d + \tilde{\epsilon}_m}{\epsilon_d \tilde{\epsilon}_m} \right)^{1/2} \right]. \quad (3)$$

As the gratings have been designed in terms of aspect ratio to avoid any shift in the resonance period, calculations start from optical properties applicable for smooth and uncontaminated surfaces. The tabulated data from Refs. [22,23] give for  $\lambda = 800$  nm,  $\epsilon_r = -13$  and  $\epsilon_i = 21.7$ , and a calculated surface plasmon wavelength  $\lambda_{SP} = 792$  nm. If a Drude-type absorption dependence is found at low photon energy ( $\lambda > 20 \mu\text{m}$ ) for nickel, the interband transitions dominate the spectral optical properties in the infrared range. Consequently, any treatment of the complex dielectric constant close to this region must involve splitting it into two parts, one part corresponding to intraband excitations described by the Drude model, and an interband part corresponding to resonant absorptions based on a Lorentz oscillator model, i.e.  $\tilde{\epsilon}_m = \tilde{\epsilon}_D + \tilde{\epsilon}_{LB}$ .

#### 4.2. Parametric study of the Drude-Lorentz model

From the modeling standpoint, Eq.(3) requires a corrected dielectric function due to nickel excitation and should capture the essence of any ultrashort excitation effect compatible with the observed plasmon resonance shift from 792 nm to 750-760 nm. At a given frequency, the surface plasmon wavelength  $\lambda_{SP}$  can be tuned by the dielectric constant which require to evaluate material excitation. At our laser wavelength, the dominant changes of the optical properties is



expected to originate from the modification of the electronic states. For nickel, the interband term  $\tilde{\epsilon}_{IB}$  is dominated by transitions from the narrow  $d$  bands to the Fermi surface states. Laser energy injection into the electron gas results in a spreading of the electron distribution around the Fermi energy, and thus drastically affects intraband and interband transitions occurring in the electron system.

The frequency-dependent complex dielectric constant  $\tilde{\epsilon}_m$  is described by the Drude-Lorentz model as [24]:

$$\tilde{\epsilon}_m = \epsilon_r + i\epsilon_i = \tilde{\epsilon}_D + \tilde{\epsilon}_{IB} = \left[ 1 - \frac{f_0 \omega_p^2}{\omega(\omega - i\gamma)} \right]_D + \left[ \sum_{j=1}^k \frac{f_j \Omega_j^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_j} \right]_{IB}. \quad (4)$$

In the simple Drude model, the key parameters describing the dynamics of free carriers in a material are plasma frequency  $\omega_p$  and the scattering rate  $\gamma$  of the free electrons undergoing intraband transitions. The motion of localized charge carriers is ascribed to the second term, the Lorentz harmonic oscillators, where  $f_j$ ,  $\omega_j$ , and  $\Gamma_j$  are, respectively, oscillator strength, the center frequency and the scattering rate of the electrons that are excited via interband transition  $j$ . To determine the intraband and interband dielectric functions in Ni at 300 K,  $\epsilon_r$  and  $\epsilon_i$  were calculated with the parametrization data listed by Rakic *et al* [24]. According to these tabulated data, plasma frequencies have been set to  $\omega_p = \Omega_p = \omega_p^0 = 15.92$  eV, corresponding to two free electrons per atom.

In this calculation, as the two parameters  $\epsilon_r$  and  $\epsilon_i$  are varied, the surface plasmon wavelength is calculated and plotted as contour diagrams in Fig. 5(a). Fig. 5(b) shows the dependence of  $\lambda_{SP}$  with the plasma frequencies related to change in electron number densities for both intraband and interband contributions. The parametric study is discussed as a function of  $\omega_p$  but similar qualitative arguments can be deduced from changes of relative oscillator strengths.

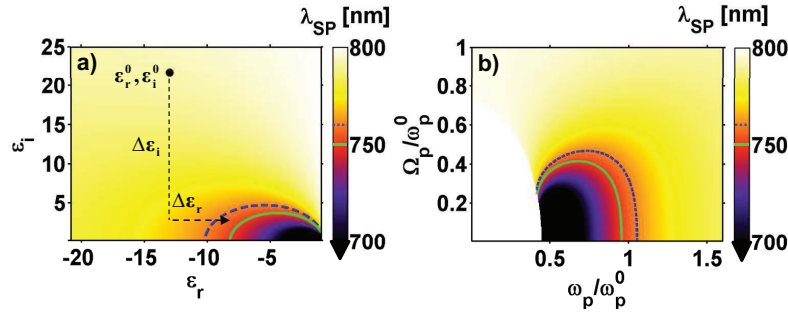


Fig. 5. Calculated plasmon wavelength in the complex permittivity plane (a). Iso-wavelength corresponding to  $\lambda_{SP} = 750$  nm is represented by solid green curve and  $\lambda_{SP} = 760$  nm by dashed blue curve. The expected cold value (792 nm) is pointed in black. The set of solutions is plotted as a function of the plasma frequencies used in the Drude-Lorentz model (b).

The surface plasmon wavelength, and subsequently the ripples period, has already been supposed to decrease with the decreasing electron density for silicon [19, 25]. For Ni, a transition metal, the shift of the resonance from 792 nm to 750-760 nm can result from a complex change in electronic densities inside both the  $d$ -band and the  $s$ -band, due to ultrashort photoexcitation, as shown on Fig. 5(b).  $\lambda_{SP} = 760$  nm solutions represented by the upper blue dashed curve on Fig. 5(b), are reachable for a  $d$ -band contribution lower than for room temperature case.  $\lambda_{SP} = 750$  nm isocontour is represented by the lower green solid curve on the same figure, sur-

rounding the available solutions. The distinction of the onset of interband transitions is not clear in Ni where  $d$ -bands overlap and have electron energies higher than the Fermi energy, as is apparent in the ab-initio calculations of electron band structure by Lin et al. [26]. The overlapping of the high density of states  $d$ -band with the Fermi energy ensures that the  $3d$  band electrons can be easily excited to the  $4s$  band. Due to the photon energy greater than the interband transition threshold, electrons in the  $d$ -bands are promoted to empty states in the  $s/p$ -band near the Fermi level through direct interband transitions [27]. As the temperature of the electron system increases, empty states will become available below the Fermi level due to Fermi smearing. The  $4s$  band has a much smaller density of states as compared to the density of states at the Fermi level, leading to a shift of the chemical potential to higher energies, reducing the contribution of  $d$ -band electrons [26]. The contribution of these electrons available to undergo a transition decreases, causing a decrease of the plasma frequency  $\Omega_p$ . Accordingly, the resultant surface plasmon wavelength get reduced and agrees with our measurements in Fig. 4. This analysis allows us to identify the range of surface plasmon resonance that can be effectively reached after an ultrashort excitation. The decrease of the spatial period for the experimentally obtained surface ripples could be due to the decrease of the surface plasmon wavelength  $\lambda_{SP}$  with the decreasing plasma frequency in the solid.

## 5. Conclusion

In conclusion, we have demonstrated that laser-induced surface plasmons lead to the generation of fine ripples on a nickel surface undergoing femtosecond laser irradiation. Single pulse TM irradiations have been performed on a large range of grating periods with properly designed groove geometry to determine for which grating spatial frequency the incident beam and the surface plasmon wave vectors are matched. On the basis of this experimental procedure, our results reveal that ripples only appear for a well-defined grating period of 750-760 nm, showing that the coupling with surface plasmons is responsible for the ripples formation. Grating spacing which exhibits ripples differs from the one expected from dielectric constant at  $\lambda = 800$  nm. A Drude-Lorentz model has been applied with various relative intraband and interband contributions. The dielectric constant of nickel is supposed to undergo a transiently change due to ultrashort excitation. The model shows that nickel surface irradiated by fs laser pulses can lead to a reduction of the surface plasmon wavelength compared to its room-temperature value for particular conditions of plasma frequencies. Therefore, this result is consistent with the data and provides information about the varying electronic density of the sample undergoing ultrashort irradiation.



## Guiding heat in laser ablation of metals on ultrafast timescales: an adaptive modeling approach on aluminum

J P Colombier<sup>1</sup>, P Combis<sup>2</sup>, E Audouard<sup>1</sup> and R Stoian<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Hubert Curien, UMR 5516 CNRS, Université de Lyon, Université Jean Monnet, 42000 Saint Etienne, France

<sup>2</sup> CEA-DAM-DIF Bruyères-le-Châtel, 91297 Arpajon, France

E-mail: [razvan.stoian@univ-st-etienne.fr](mailto:razvan.stoian@univ-st-etienne.fr)

*New Journal of Physics* **14** (2012) 013039 (19pp)

Received 11 August 2011

Published 20 January 2012

Online at <http://www.njp.org/>

doi:10.1088/1367-2630/14/1/013039

**Abstract.** Using an optimal control hydrodynamic modeling approach and irradiation adaptive time-design, we indicate excitation channels maximizing heat load in laser ablated aluminum at low energy costs. The primary relaxation paths leading to an emerging plasma are particularly affected. With impulsive pulses on ps pedestals, thermodynamic trajectories are preferentially guided in ionized domains where variations in ionization degree occur. This impinges on the gas-transformation mechanisms and triggers a positive bremsstrahlung absorption feedback. The highest temperatures are thus obtained in the expanding ionized matter after a final impulsive excitation, as the electronic energy relaxes recombinationally. The drive relies on transitions to weakly coupled front plasmas at the critical optical density, favoring energy confinement with low mechanical work. Alternatively, robust collisional heating occurs in denser regions above the critical point. This impacts the nature, the excitation degree and the energy content of the ablated matter. Adaptive modeling can therefore provide optimal strategies with information on physical variables not readily accessible and, as experimentally confirmed, databases for pulse shapes with interest in remote spectroscopy, laser-induced matter transfer, laser material processing and development of secondary sources.

<sup>3</sup> Author to whom any correspondence should be addressed.

**Contents**

<b>1. Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2. Computational method</b>	<b>4</b>
2.1. Hydrodynamic model . . . . .	4
2.2. Numerical adaptive loop . . . . .	7
<b>3. Results and discussion</b>	<b>8</b>
3.1. Standard short pulse (femtosecond) irradiation . . . . .	8
3.2. Optimization results . . . . .	9
3.3. Optimal pulse characteristics: hydrodynamic scenario . . . . .	11
3.4. Consequences of optimal coupling . . . . .	15
<b>4. Conclusions</b>	<b>17</b>
<b>Acknowledgments</b>	<b>17</b>
<b>References</b>	<b>17</b>

**1. Introduction**

Energy coupling is a key element of many laser–matter interaction fields, ranging from secondary radiation sources or extreme matter states to laser material processing and remote sensing. Within this frame-work, increased attention is given to ultrafast laser sources, with the prospect of increasing the precision of interaction. The latter applications mentioned above mostly require controlled excitation and material removal events in ablation ranges (several  $\text{J cm}^{-2}$ ), as well as evolution paths that deliver heat confinement or highly excited matter. Specifically the generation of critical states that can spontaneously decompose into ionized phases is examined in applications where the emission of the laser ablation products has to be particularly intense, e.g. remote laser breakdown spectroscopy or radiation and particle sources [1, 2]. This usually imposes the use of high-energy doses reflected in the photon cost. These states can nonetheless be achieved upon moderate laser exposure by correctly balancing the energy supply or the conversion between thermal and mechanical loads. The purpose is to obtain maximum effects from minimal energy costs related to the laser interaction. However, despite the fact that general ablation scenarios are well comprehended, a complete understanding of the recipe on how to obtain improved laser coupling and maximal excitation with its particular fine-tune control factors requires further investigation. A fundamental question is how to optimize the interaction by identifying ideal laser pulses for desired evolution scenarios and irradiation results [3]. Specifically related to ultrafast laser exposure, where matter properties vary from solid to plasma phases on electronic ( $\tau_e$ ) or ionic relaxation ( $\tau_{\text{hydro}}$ ) scales, impacting particularly the optical properties, the challenge is to improve the energetic balance beyond the standard material response. This can be regulated by acting on absorption channels and transitions dynamics with a modulated energy feedthrough. Well-defined thermomechanical paths can be induced and ablation aspects can be mastered to a considerable degree if irradiation is judiciously adjusted on these timescales.

Time manipulation of laser pulses has already been proven to have strong potential for achieving new synergies between light and matter. Temporal field gradients can determine enhanced plasma coupling and improved shock design [4–6]. Light confinement below the diffraction limit and nanostructuring can occur by energetically controlling carrier populations

with chirped pulses [7]. Coherent phonon populations may impact heat transport under the influence of multipulse sequences in phase with the vibration beat [8]. In laser ablated silicon Stoian *et al* [9] and Dachraoui and Husinsky [10] indicated a manyfold increase in ion emission with minimal energy costs under tailored ultrafast irradiation. The improvement was related to two factors: fast onset of absorptive liquid phases on picosecond scales or controlled generation of carrier plasmas on sub-picosecond scales. A similar ion enhancement was noted for metals [11] that involves hydrodynamic material expansion on tens of ps. This suggests a general effect of energy confinement assisting the phase transitions. Fast succession of density phases related to rarefaction was further evoked as a possible control source for nanodroplets in the ablation products [11, 12]. This was related to Rayleigh–Taylor instabilities driven by the lifetime of the expelled liquid [12, 13]. Equally, pulse forms were used to influence the excitation degree in laser-produced plasmas, either designed in simple double-pulse sequences or complex shapes determined by spectrally controlled feedback loops [12, 14, 15]. Significant spectral enhancement was thus obtained [12] relying on light exposure during the plasma formation stage and coupling in the incipient plasma phase. Alongside ablation products, pulse sequences could influence deformation rates down to almost complete evanescence of the rarefaction waves with minimal spallation [16, 17]. In all these cases, laser-induced heat load and the thermomechanical balance play a fundamental role. The consequences of its eventual control are important for pressure-induced phase transitions, ablation characteristics and material removal efficiency, and we explore here global control options from a theoretical perspective.

In practice, experimental approaches offer limited access to primary evolution steps. In these conditions, a predictive theoretical method can provide extended information on how to achieve optimal interactions. Nonetheless, the complexity and lack of coherence of intermediate processes make it difficult to predict accurately essential improvement factors except by trials and educated guesses. Optimal control theories were then developed for controlling complicated parameter landscapes with light and have already been applied for regulating complex systems with coherent radiation [18–20]. Assuming the ansatz of controllability, i.e. the probability that a control target can be achieved with a laser controller [21], this allows, on the one hand, calculating optimal energy delivery [22, 23] in the time domain for given objectives and, on the other hand, investigating active control knobs from temporal electric field distributions.

We extend the control approach to ablation-specific non-coherent phenomena occurring on picosecond scales and propose an adaptive hydrodynamic method by integrating numerical feedback loops into a hydrodynamic simulation code. With a focus on the temperature state parameter and its control, the procedure offers a predictive capability concerning thermodynamic evolutions with regulation laws not experimentally accessible. It will be shown that a numerical approach is powerful in predicting initial excitation conditions<sup>4</sup> required to increase and maximize the heat load in the ablation products, with major consequences for the ejected material states: excited species. The interest is twofold: an inquiry into regulation mechanisms and practical relevance for controlled ablation and excitation products. We are particularly interested here in ways of guiding laser energy towards obtaining higher energetic plasma phases in moderate irradiation regimes, beyond the levels obtainable by standard ultrafast laser ablation. A recipe for obtaining optimal pulse (OP) forms will be given and the

<sup>4</sup> The concept of excitation involves here in a general manner the ensemble of electronic parameters perturbed during irradiation.

underlying physics will be discussed. This is motivated by the potential impact on the nature and on the energy content of the ablation species, with consequences for related applications.

The paper is organized as follows. The computational method is described in section 2, where details of the hydrodynamic model are given and the numerical feedback loop is described. The discussion section starts by evaluating the results of standard short pulse (SP) irradiation in terms of the limits of the achievable temperature levels. The results of the adaptive runs based on pulse time-design are then introduced, indicating the OP forms maximizing the temperature of the ablated matter in a significant range. This is accompanied by a discussion of the main mechanisms concurring with the optimal results and of the possible follow-ups in terms of applied and fundamental knowledge. Particular thermodynamic evolutions of ionized or dense plasma layers are followed, emphasizing heating scenarios in weakly coupled plasmas or supercritical fluids. The consequences of energetic states are pointed out. The conclusion section concludes the paper.

## 2. Computational method

### 2.1. Hydrodynamic model

We modeled the nonequilibrium heating and expansion of aluminum (Al) under SP laser irradiation using a one-dimensional (1D) two-temperature non-equilibrium hydrodynamic code (Esther) [12, 24–26]. The use of a 1D model is justified for our intensity ranges and for spatial and temporal dimensions smaller than those associated with a Rayleigh–Taylor instability ( $\mu\text{m}$ , ns). As detailed hereafter, the Lagrangian approach solves the fluid equations for mass, momentum and energy conservation for electronic and ionic species upon energy absorption. Thus it allows a hydrodynamic and thermodynamic view of the evolution of the excited material. The phenomenological treatment is presented in detail in [25, 26] and we only point out here the major points. The main steps of the hydrodynamic code are given below.

The interaction between the polarized pulsed laser field ( $\lambda = 800\text{ nm}$ ) and the metal target is described by the Helmholtz wave equation in inhomogeneous media. The incident temporal laser electric field  $\tilde{E}(z = \infty, t) = |\tilde{E}_{\text{inc}}(t)|e^{i\omega_0 t}$  is injected as a boundary condition in the equation at normal incidence, being propagated towards negative  $z$  values:

$$\partial_z^2 \tilde{E} + \tilde{\epsilon}(\omega_0/c)^2 \tilde{E} = 0. \quad (1)$$

Here  $\tilde{\epsilon}$  is the inhomogeneous complex dielectric permittivity of the metal, calculated as a function of electronic temperature  $T_e$ , the ionic temperature  $T_i$ , the density  $\rho$  and the average ionization  $Z^*$ . The electric field envelope can take various forms as will be seen in the next section.

Let us first discuss the optical response of the metal via its dielectric function. In considering absorption and the energy deposition rate, Al is viewed as a model case with parallel bands and a quasi-free-electron behavior in the solid phase. However, a deviation from a free-electron-like behavior occurs around 1.5 eV: our irradiation conditions. The solid metal–light interaction includes therefore contributions from intraband (D, Drude-like free-electron heating) and interband (IB, Ashcroft–Sturm model [27]) electronic transitions, followed by free-electron absorption in the rarefied phases. The transient dielectric function  $\tilde{\epsilon}$  and the optical conductivity  $\tilde{\sigma}$  are defined as

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}_D + \tilde{\epsilon}_{IB} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu_{\text{eff}})} + \tilde{\epsilon}_{IB} = 1 + i \frac{\tilde{\sigma}}{\omega\epsilon_0}, \quad (2)$$

where  $\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / m_e \epsilon_0}$  is the plasma frequency and  $\nu_{\text{eff}}$  is the effective (non-equilibrium) collision frequency. The latter is given by the sum of the electron–electron [ $\nu_{ee}(T_e, n_e)$ ] and electron–phonon/ion [ $\nu_{\text{eph}}(T_e, T_i, n_e)$ ] [30] contributions in the solid phase and by [ $\nu_{ei}(T_i, T_e, n_e)$ ] in the plasma phase. We typically consider here the plasma phase as an ionized high-temperature low-density gas phase where the ionization is higher than 0.1. In calculating  $\nu_{\text{eff}}$  in the solid phase, the  $\nu_{ee}$  contribution originates from (e–e) umklapp collisional processes [25]. The electron–phonon contribution to scattering  $\nu_{\text{eph}}$  involves (e–ph) interactions in situations where the electronic temperature is larger than the ionic one.  $\nu_{\text{eph}}$  starts from a phenomenological collision frequency  $\nu_{\text{eph}}^0$  which is fitted to match simultaneously tabulated data of  $n$  and  $k$  given by [28] and we add evolution laws depending on  $T_e$  and  $T_i$  [25]. The (e–ph) estimation follows the first-principle calculations from Lin *et al* [29] and the formalism of Kaganov *et al* [30]. In the plasma phase,  $\nu_{ei} = \nu_{ei}^{\text{eq}}(T_i, n_e) + \nu_{ei}^{\text{neq}}(T_e, n_e)$ , indicating that  $\nu_{ei}$  scattering frequency is composed of an equilibrium and a non-equilibrium term. The equilibrium part  $\nu_{ei}^{\text{eq}}(T_i, n_e)$  is determined from the tabulated values of conductivity at equilibrium [31]. These tabulated values were shown to match well experimental situations dealing with detecting optical conductivities [32]. The second term corresponds to the non-equilibrium contribution to the collision frequency. For  $\nu_{ei}^{\text{neq}}(T_e, n_e)$ , a Spitzer-like dependence has been assumed where the Coulomb logarithm has been corrected for high-density plasmas by the approach given in [34]. To ensure a convergence towards tabulated equilibrium values, we subtract the equilibrium contribution from the non-equilibrium term. In this manner, the contribution of electrons out of equilibrium is treated as a correction of the known values of the equilibrium conductivity.

Subsequently, equation (1) including the optical transient response (2) is jointly solved with the thermodynamic equations for the interacting electron and ion subsystems written in the Lagrangian form. The code explicitly considers the time-dependent thermal non-equilibrium (equations (3a) and (3b)). The specific energy conservation equations that take into account variations of the time-dependent energy exchange quantities in the  $z$ -direction are given below:

$$\partial_t \varepsilon_e = Q_{\text{th}}^e - Q_{e-i} + Q_{\text{mech}}^e - Q_{\text{rec}} + Q_L, \quad (3a)$$

$$\partial_t \varepsilon_i = Q_{\text{th}}^i + Q_{e-i} + Q_{\text{mech}}^i + Q_{\text{rec}}, \quad (3b)$$

with the terms detailed below:

$$Q_L(z, t) = \frac{1}{2\rho} \epsilon_0 \omega_0 \Im_m[\tilde{\epsilon}] \tilde{E} \tilde{E}^* = \frac{1}{2\rho} \Re[\tilde{\sigma}] \tilde{E} \tilde{E}^*, \quad (4a)$$

$$Q_{\text{th}}^{e,i} = \partial_m (\rho K_{e,i} \partial_m T_{e,i}), \quad (4b)$$

$$Q_{e-i}(z, t) = \frac{\gamma}{\rho} (T_e - T_i), \quad (4c)$$

$$Q_{\text{mech}}^{e,i} = -p_{e,i} \partial_t V, \quad (4d)$$

$$Q_{\text{rec}}(z, t) = -\frac{\varepsilon_e}{Z^*} \partial_t Z^*, \quad \text{with} \quad -Z^*/\tau_r \leq \partial_t Z^* \leq 0. \quad (4e)$$

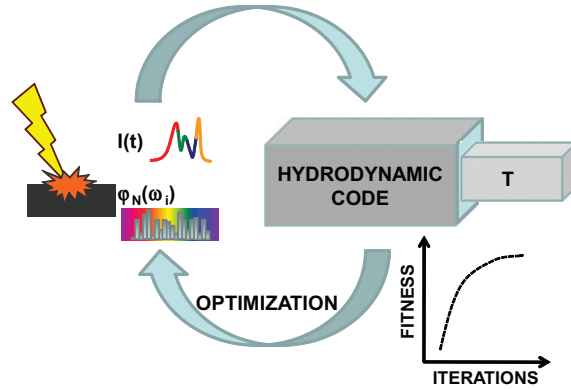
Here  $\varepsilon$  and  $K$  are the specific energy and thermal conductivity for electrons (e) and ions (i), respectively, and  $m$  is the mass of the Lagrangian cell. Additionally,  $V = 1/\rho$  is the specific volume of the calculation domain (cell) and  $p_{e-i}$  the electrons or ions pressure.



The intervening terms shown explicitly in equations (4a)–(4e) are discussed below. Acting as the input source,  $Q_L(z, t)$  is the specific optical power density source generated by the inverse bremsstrahlung absorption of the pump laser pulse, before being dissipated in the material. The energy transport and redistribution accounts for several influences [12]: (I) losses by diffusion  $Q_{th}^{e,i} \sim \partial_z T_{e,i}$ , (II) electron–phonon/electron–ion (e–i) collisional energy coupling with its specific exchange relaxation rate  $Q_{e-i}$ , (III) the consumed mechanical work rate  $Q_{mech}^{e,i} = -p_{e,i} \partial_t V$  and (IV) recombination kinetics  $Q_{rec}$  following variations in the ionization states initiated by successive ionization/relaxation events. The absorption, relaxation and transfer energy terms [12] are material state dependent as explained below. The optical conductivity  $\tilde{\sigma}$  relies on the permittivity  $\tilde{\epsilon}$  with  $\Re[\tilde{\sigma}] \sim \Im_m[\tilde{\epsilon}]$  determining the laser absorption.  $\tilde{E}$  represents the local field in interaction with a varying electronic population  $n_e = n_i Z^*$ . This path makes up an important energy exchange channel. As the electron density number varies, the extra energy is either supplied from the laser source (intrinsically considered via the optical conductivity) or released to the surrounding. This way it contributes to heating, with  $Q_{rec}(z, t)$  indicated above accounting for the rate of specific energy recombination.

One important aspect should now be noted. Being driven essentially by temperature, these interaction terms affect the energy deposition and the transformation speed as several processes have antagonistic effects (i.e. temperature-driven collisional absorption or temperature-dependent effectiveness of heat diffusion). Just as an example, a femtosecond pulse exposure leads to high electronic temperatures that increase heat diffusion, in spite of the short duration of irradiation. This shows the importance of temperature control in the overall interaction scenario and, at the same time, suggests a possible optimization potential.

Two quantities have a determining role in establishing the thermal conversion and transport: the collisional e–ph/e–i coupling efficiency and a time-varying ionization state, both being strongly dependent on temperature and density. During evolution, the e–ph coupling initially determined from first-principle calculations [33] departs from the solid value [12] as  $\gamma(T_e, n_e) = \gamma^0(T_e) (n_e/n_e^0)^{1/3}$  where ‘0’ denotes the solid phase ( $\gamma^0(300\text{ K}) = 2.45 \times 10^{17} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) and the symbols are usual quantities. For the dilute, hot and therefore weakly coupled plasmas, the e–i relaxation relies on the Spitzer model as discussed in [34]. This formalism accounts then for the relaxation-specific energy exchanged by e–ph and e–i collision  $Q_{e-i}(z, t)$ . At the same time, the average ionization  $Z^*$  varies during the electron heating phase consuming photons upon increase and releasing the energy by non-radiative recombination  $\partial_t Z^*|_{\tau_r}$  during the quasi-adiabatic expansion. We recall that this impacts strongly on the absorption mechanisms and therefore on the energy storage. Assuming a strong offset from local equilibrium, the electronic energy drives the ionization values influencing thus the  $Q_{rec}(z, t)$ . The  $Z^*$  values as a function of density ( $\rho$ ) and electronic temperature ( $T_e$ ) are taken from [31], being smeared by a characteristic decay time ( $\tau_r$ ) where a lower limit of 1 ps was imposed [35]. The energy that is delivered to the particle system as  $Z^*$  goes down corresponds to a variation in the electronic thermal energy and is reflected in the ionic temperature. The post-recombination states correspond to bound states in thermodynamic equilibrium with the surroundings. The model does not take into account the energy transfer and redistribution on specific atomic excitation levels, nor their particular bound–bound radiative relaxation, considered minimal in the irradiation conditions mentioned above. With the above dependences, we note that the macro-evolution of the ablation process is dominantly influenced by the specific energy content and finally by the ionic temperature ( $T_i$ ), an essential factor that drives and, at the same time, is directly influenced by the succession of laser-induced effects.



**Figure 1.** Schematic representation of the numerical adaptive loop. This involves a module for designing the temporal form of the laser pulse  $I(t)$  via spectral phase modulation  $\varphi(\omega)$ , the hydrodynamic simulation tool for evaluating the laser irradiation result (temperature,  $T$ -based fitness) and a driving optimization strategy.

During relaxation, the material thermodynamic properties are described by an upgraded version of the Bushman–Lomonosov–Fortov multiphase equation of state spanning a large range of densities and temperatures between condensed states and hot plasmas. The values were reconstructed by Commissariat à l’Energie Atomique (CEA), France, based on [36]. Surface motion, induced shock wave and plasma expansion are considered by the hydrodynamic part of the calculation, satisfying the continuity relations given below:

$$\partial_t u = -\partial_m(p_e + p_i), \quad \partial_t V = \partial_m u, \quad (5)$$

where  $u$  is the fluid velocity.

## 2.2. Numerical adaptive loop

To derive the best pulse form for correlated matter–light systems, a non-deterministic evolutionary search strategy [18] was developed. This relies on spectral phase modulation for tailoring the pulse shape [37]. An adaptive loop based on spectral phase modulation of an initial pulse  $\tilde{E}(\omega) e^{i\varphi(\omega)}$  with its corresponding time envelope  $E(t)$  was inserted in the hydrodynamic code. This is schematically shown in figure 1. A Fourier transfer function in the time domain is used to design the corresponding pulse forms for the code. Typically, the temporal envelope  $\tilde{E}_{\text{inc}}(t)$  of the laser electric field is obtained from the inverse Fourier transform of a Gaussian spectrum (full-width half-maximum (FWHM)  $\Delta\lambda = \frac{2\pi c}{\omega^2} \Delta\omega = 6.2 \text{ nm}$ , corresponding to a Fourier limited pulse duration of 150 fs), centered at the laser frequency  $\omega_0$  (recall that  $\lambda_{\text{inc}} = 800 \text{ nm}$ ) and modulated by the spectral phase  $\varphi(\omega)$  [37]:

$$\tilde{E}_{\text{inc}}(t) = \frac{E_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega t} \left( \exp \left[ -2 \ln(2) \left( \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega} \right)^2 \right] \right) e^{-i\varphi(\omega)}. \quad (6)$$

Normalization to the laser fluence  $F$  is performed in order to ensure that, energetically, the same irradiation conditions are delivered by each tailored pulse,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt |\tilde{E}_{\text{inc}}(t)|^2 = \frac{2F}{c\epsilon_0}, \quad (7)$$

with  $c$  being the speed of light and  $\epsilon_0$  the dielectric vacuum permittivity.

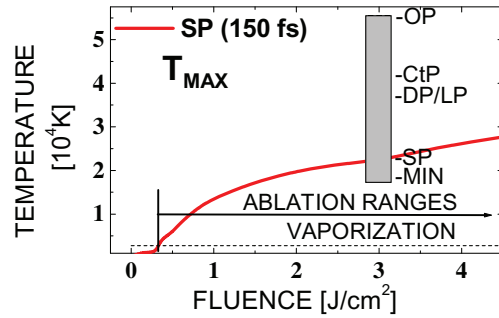
The adaptive phase manipulation technique is briefly indicated below. The Fourier domain phase  $\varphi(\omega)$  encompassing the spectral content of the pulse is considered as a string of 640 discrete values (pixels) with a spectral resolution of  $\delta\lambda = 0.05$  nm. These values match typical values of standard commercial spatial light modulators (SLM). Being linked to the chosen spectral resolution, the shaping window extends to 42 ps, corresponding to pulses that can be designed in the laboratory with current optical modulators.

As mentioned, an evolutionary adaptive loop was generated between the programmable pulses and the hydrodynamic code, to improve the laser-generated outputs. As we are interested in the specific energy content, the desired optimal state is defined using a single physically relevant thermodynamic parameter, the ionic temperature  $T_i$ , where experimental determination remains a challenge. The optimization algorithm is applied to examine the search space of the cost function  $f_{\text{cost}} = \max[T_i(z, t)]$ . The optimality criterion, the maximum  $T_i$  (irrespective of time and excitation zone) achieved in an irradiation sequence, serves therefore as a fitness parameter for the optimization procedure. Consequently, the phase is manipulated iteratively using genetic propagators, supporting the code with corresponding temporal forms that gradually impacts the temperature level. Via a pixel binning method, increasing time domains were explored, from less than 1 ps up to the maximal value. The convergence of the numerical procedure forecasts irradiation conditions for achieving the hottest states at constant energy requirements, allowing for prediction of the adequate control law. The result of the simulation does not only depend on the final state of the system but is also recursively determined by the history of the evolution paths during the regulated energy transport.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Standard short pulse (femtosecond) irradiation

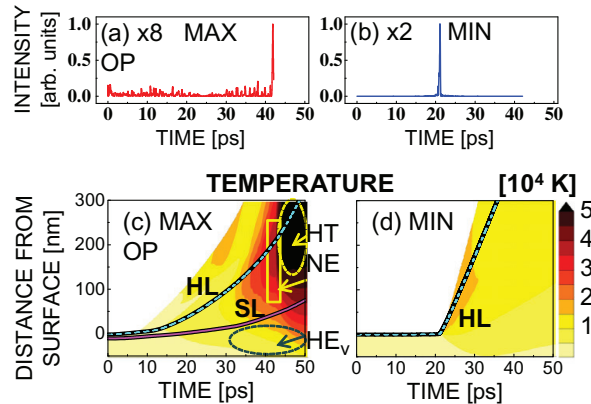
Before approaching the optimization search, one has to establish the limits of the standard SP excitation. A first step in profiling the search space was made by exploring standard heating scenarios induced by femtosecond laser pulses (150 fs) using the hydrodynamic code. Typical temperatures achieved in different fluence ranges are thus calculated. Figure 2 shows the evolution of the maximal temperature  $T_{\text{MAX}}$  of the hottest layers (HL) for a standard SP of 150 fs with increasing laser fluence  $F$ , mainly in ablation domains. Above  $0.34 \text{ J cm}^{-2}$  (the vaporization threshold at normal pressure) the material follows an ablative behavior with a sub-linear temperature increase. The value reached for a fluence of  $3 \text{ J cm}^{-2}$ , well in the ablation range, is approximately  $T_{\text{SP}} = 22 \times 10^3 \text{ K}$ . The limited increase, localized at the expansion front, is particularly linked to the sudden SP energy deposition. Here the energy relaxation occurs primarily before the hydrodynamic expansion, at relatively constant quasi-solid relaxation parameters, notably high specific heat that moderates the temperature gain. It has already been shown [12, 38] that the strong initial compression supported by SP determines a swift mechanical expansion into the two-phase region, consuming the thermal energy in both expansion and the nucleation of the vapor phase.



**Figure 2.** The evolution of the hot layer (HL) temperature under standard SP irradiation with increasing laser fluence. The shaded area marks the extended phase space achieved at  $3 \text{ J cm}^{-2}$  when tailored pulses are used. Typical values for constant pulses (CtP) and double and long pulses (DP, LP) are indicated along the optimization results (see text).

### 3.2. Optimization results

The analysis of standard irradiation puts forward the question of whether, for the same energy input, the temperature can be further controlled. Under these circumstances the adaptive procedure was applied to find the extreme values that can be achieved by  $T_i(z, t)$  when the pulse form and the energy delivery rate vary in time. As the temperature shows both time and space variations, we concentrated on the hottest zones and tried to influence the local maximal  $T_i$  values in HL, identifying the highest and the least efficient pulses. An incident fluence of  $3 \text{ J cm}^{-2}$  in the ablation range was chosen. The results of the adaptive run show notably that, *using the same energy input*, it is possible to reach a far wider range of maximal temperatures, between  $18 \times 10^3 \text{ K}$  (the lowest maximal value, denoted sometimes as minimal) and  $55 \times 10^3 \text{ K}$  (the highest maximal value). The extended range of the temperature variation and the present discussion is specific to ablative regimes although observable effects in changing the highest temperature were obtained at lower fluences, below the threshold for achieving gas-phase states. The pulses that deliver the low or high temperatures close to the extremes of the temperature ranges at this input fluence are depicted in figures 3(a) and (b). They indicate either a ps envelope with an impulsive ending for the highest  $T_{\text{MAX}}$  or a short sequence for the lowest  $T_{\text{MAX}}$  levels, respectively. We note therefore that an OP design (depicted in figure 3(a)) can determine a 2.5 times increase in temperature (see the OP level in figure 2). This relies on an energy delivery timescale up to the limit of the shaping window, in conditions where the incident fluence has not changed. Although the results are obtained at  $3 \text{ J cm}^{-2}$  input fluence, the observed pulse spread is also preserved in irradiation regimes beyond the chosen range to higher fluences, with apparently similar effectiveness (tested up to  $10 \text{ J cm}^{-2}$ ). The particular timescale suggests a departure from stress confinement conditions as the scale is limited by  $\tau_{\text{hydro}} \simeq \lambda_D/c_s$ , approximately 10 ps. Here  $\lambda_D$  is the characteristic electronic diffusion length and  $c_s$  is the speed of sound. This high temperature would require 10 times more energy with the SP at similar densities and shows 35% more efficiency than typical double-pulse sequences [12, 15, 16] or long Gaussian envelopes [12] within the same time frame. The lowest maximal temperature



**Figure 3.** (a, b) Pulse envelopes generating the highest maximal (MAX, also denoted as OP) or lowest maximal (MIN) values of the temperature, i.e. in the hottest zones at a fluence of  $3 \text{ J cm}^{-2}$ . The intensities are normalized to SP intensity by conserving the time integral of the pulse forms (i.e. energy). (c, d) Spatio-temporal temperature charts with dynamic evolution of HL (dashed) in the maximal and minimal hot zone temperature cases. The regions of high temperature (HT), high volume energy (HE<sub>v</sub>) and plasma e-i non-equilibrium (NE) are indicated. A second SL trajectory is additionally given for OP (see text for details), bordering the highest accumulated volume energy region.  $z = 0$  marks the initial surface position, with matter evolving to positive values and laser incident from the top.

for the excited material is reached with an impulsive excitation, similar to SP, accompanied by some low-intensity wings (figure 3(b)). This suggests a similar evolution to the one discussed in the first paragraphs, in conditions of shock confinement and mechanically driven expansion.

To capture the spatio-temporal dynamics, the evolution of the temperature in the expanding layers is given in figures 3(c) and (d) for the highest (MAX) and the least (MIN) efficient pulses. These graphs depict the levels of temperature achieved in the excited/ablated matter as the material expands in space and time.

We discuss below the case of the highest temperature. For the high temperature case the evolution of the highest temperature layer HL is indicated in figure 3(c). This shows that the maximum temperature is confined to the front of expansion. The highest value is obtained at the end of the sequence, a few ps after the maximum e-i non-equilibrium (marked as NE in figure 3(c)). As Al does not show strong optical variations as it makes the transition to the liquid phase [39], this points to an alteration of the properties related to the onset of the vapor phase. The gas-phase involvement is supported by the space evolution of the expanding matter on hundreds of nm, and it will be confirmed in the next paragraphs. We state, however, that the region of the highest temperature is not equivalent to the highest internal volume energy density ( $\rho \varepsilon_i$ , marked as HE<sub>v</sub>) located deeper towards the condensed phase. Apart from HL, initially placed at a depth of 2 nm (the initial position of the corresponding Lagrangian cell), a second

expanding layer trajectory (10 nm) is given (SL) that illustrates a passage in the vicinity of the energy concentration region, reaching  $42 \times 10^3$  K. The discussion concentrates first on HL as it locks the highest temperature. The particular relevance of the SL will become apparent later in the text (sections 3.3.2 and 3.3.4).

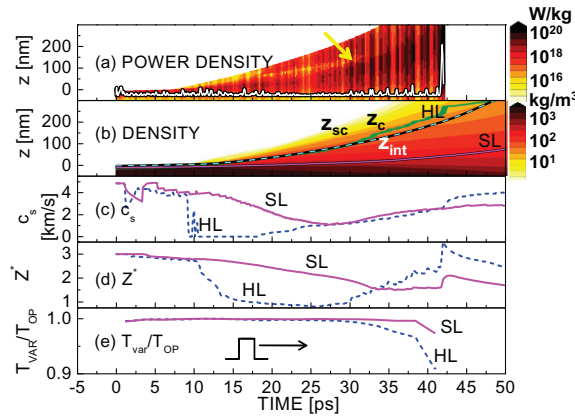
### 3.3. Optimal pulse characteristics: hydrodynamic scenario

The fundamental question is related to the specific OP time features that enable a maximal temperature, namely the low-intensity preliminary phase and the final impulse. The OP sequence shows a long pedestal of noisy low-intensity envelope for the first 41 ps. The apparent complicated energy spread can be approximated by a smooth constant supply of energy, as typically the sequence of low-intensity spikes are smoothed by a convolution with the ps material response. With an integral absorption twice as efficient as SP, this part of the pulse (80% of the total energy) is sufficient to raise the temperature up to 70% of the final OP value. A sudden well-pronounced peak is observed at the end of the sequence that achieves a final increase. Different optimization runs allow us to determine similar solutions where the obtained maximum temperature depends slightly on the number of iterations, within 2%. This suggests parameter space topologies with large maxima. The chosen solution has, nevertheless, the major characteristics of the ideal pulse.

We note that the optimal solution here was obtained with a constraint on the shaping window (limited to 42 ps). This is related to the practical feasibility of pulse shapes in current SLMs based on spectral filtering, with sub-nm spectral resolution. Improved solutions can be obtained on time scales extending to 150–200 ps, relying roughly on similar phenomena. In the next paragraphs, we indicate the particular states that enable this strong heating from a dynamic and energy balance standpoint.

A glance at the hydrodynamic progress of the excited material is given in figure 4. In parallel with the OP form (figure 4(a)) superimposed on the instant absorbed power map ( $Q_L$ ), it describes the sequence of density states (figure 4(b)) and indicates for specific trajectories (HL, SL) the behavior of the speed of sound (figure 4(c)) and ionization degree (figure 4(d)), as indicators for the material state. The corroborated temperature and density information allows us to decompose the evolution into several stages.

**3.3.1. Gas-phase evolution.** The first stage (0–10 ps) prepares the hydrodynamic advance to the gas phase (figures 4(a) and (b)). About 20% of the sequence energy is consumed to initiate vaporization ( $0.6 \text{ J cm}^{-2}$ , approximately two times the threshold), equivalent to an absorbed fluence of  $78 \text{ mJ cm}^{-2}$ . The energy is deposited mainly in condensed phase over a depth  $\sqrt{2D\tau} = 28 \text{ nm}$ , above the optical skin depth. This is sufficient to achieve an average specific energy in the range of  $10^7 \text{ J kg}^{-1}$ , energetically enough to initiate the plasma phase with a low-density evolution above the binodal (critical point (CP) energy density  $E_C = 1.1 \times 10^7 \text{ J kg}^{-1}$ ). The density information (figure 4(b)) at the end of this first stage of the laser exposure shows now the onset of several notable regions that continue to develop at later times: a low-density front and an increasingly dense material towards the depth. The vapor layer  $z_{sc}$ , visible at about 10 ps and affecting the first nm of material, is optically transparent at 800 nm, with a subcritical electron density ( $n_e < n_c \simeq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $z_c$  being the critical density border at 800 nm). With its buffer function between the ablation products and the vacuum, it has the role of slowing down the evolution of the subsequent layers. As the expansion is repressed and the neighboring



**Figure 4.** (a) OP temporal shape superimposed on the instant values of absorbed power density given on a logarithmic scale ( $Q_L$ ). An arrow indicates the absorption frontier (see  $z_{sc}$  below). (b) Density dynamics of excited matter for OP. The HL, SL evolutions are given (dashed, solid, respectively). The continuous line ( $z_c$ ) represents the critical electron density border (at 800 nm), with  $z_{sc}$  being layers with subcritical electronic density and  $z_{int}$  layers with high electronic density. (c) The evolution of the speed of sound  $c_s$  for HL and SL. (d) The ionization dynamics for HL and SL. (e) Effect of canceling particular peaks in the OP sequence on the achieved maximal temperature.

matter compressed, the underlying layers  $z_{int}$  (among them HL) experience moderate heating for another 10 ps under the incoming energy and preserve a density high enough to allow non-negligible e-i coupling. The HL optical density remains always superior to the critical value.

To understand what happens specifically in this time domain, we examine the dynamics of the phase transition by monitoring the material state-dependent speed of sound  $c_s = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_s}$  (figure 4(c)). This physical quantity reflects the ion pressure and serves as a sufficiently accurate probe for the eventual phase transitions. For HL  $c_s$  stays roughly constant in the first picoseconds and then it experiences a drastic decrease at 9 ps as it penetrates into the two-phase region [40] towards vapor transformation. We note then a swift rise about 20 ps from a value of  $c_s \cong 0$  characteristic of the (practically non-ionized) liquid-vapor mixed phase in the vicinity of the CP to values typical of ionized gases, suggesting a rapid transition to an excited plasma phase characterized by low heat capacity and high optical conductivity. A similar dependence has the gas-phase expansion velocity mirroring the mechanical work. The HL enters the plasma region at the earliest time with an overall energy consumption in the liquid-vapor domain of 23% (the energy content of the pulse envelope between 9 and 20 ps corresponding to the liquid-vapor passage) under quasi-constant delivery that prevents cooling and allows an electronic temperature gain. During this, the liquid-vapor characteristic internal energy/particle augments due to e-i coupling, while the mechanical work stays low, comparable to thermal energy. As HL goes rapidly into a low-density high-temperature plasma phase with  $Z^* > 1$  (20 ps), this phase at  $n_e \geq n_c$  further absorbs energy at double pace as light delivery continues between 20 and 42 ps. This stage involves 57% of the input sequence and accounts for 85%

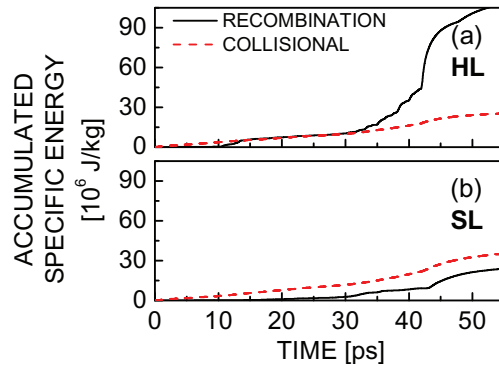


of the total absorbed energy in the layer. With temperature,  $Z^*$  increases to quasi-solid values (figure 4(d)) in spite of the now accelerated expansion. The plasma is at present weakly coupled, with a descending scattering time. The bremsstrahlung absorption rises, acting in turn on energy deposition, increasing the accumulation. A positive feedback effect occurs reflected on the ultimate, maximal value of the ionic temperature around the end of the laser sequence. Here the effect of the final peak is deciding, releasing an impulsive heating of the plasma phase at the moment where absorption peaks (integral absorption at this moment is 68%). A short excitation is required to counteract the accelerated expansion of the hot plasma (still two times lower than in the case of SP excitation). Even if conductivity is high in this region, promoted by e-i non-equilibrium, the sudden ionization energy relaxes to the atomic system at the end of the sequence via recombination as  $Z^*$  decreases, being the primary factor for the temperature increase. This is equally supported by a moderate value of the heat capacity. This thermodynamic path facilitates then transient changes in the energy transport with the possibility of attaining states at  $T > T_C$ .

**3.3.2. Evolution of dense hot regions.** We have indicated before a second typical layer, SL, which advances not in the high-temperature zone but in the region of highest energy concentration  $HE_V$ . As this maximizes the volume energy density accumulation which can be a reservoir for further evolution, its behavior is of interest and will be discussed below. The evolution of the SL and its adjacent regions follows a different path as compared to HL. Being localized deeper in supercritical electron density regions, where the laser light is screened (the electric field is a few times smaller (three times on average), as screening shows a progressive evolution from the solid phase ( $E_{HL}/E_{SL} \simeq 2$ ) to the plasma phase ( $E_{HL}/E_{SL} \simeq 4$ )), the intermediate electronic heating stage is reduced. This happens despite a favorable hydrodynamic regime for increasing  $T$  related to a higher density. However, the energy density storage remains significant, particularly due to the high density. With restricted expansion due to  $z_{int}$ , the SL does not show a typical gas-phase transition by crossing phase coexistence interfaces, as  $c_s$  preserves a finite value, but evolves towards the plasma phase as a decomposing hot fluid with supercritical temperatures (see figure 3(c),  $T_C = 6300$  K for Al). The SL denotes therefore a typical supercritical behavior. Ionization  $Z^*$  remains limited, less sensitive to non-equilibrium, and the e-i collisions are the main factor for heating into warm dense states via supercritical paths.

**3.3.3. Pulse analysis.** To investigate the importance of the presence of several peaks in the pulse form, we designed a specific method for analyzing OP, emphasizing the two types of energy-maximization behaviors discussed above: via thermodynamic gas-phase transitions and via supercritical paths. We defined a rectangular gate of approximately 2.5 ps which was scanned along the OP sequence replacing at each moment the local peaks with an equal but constant envelope energy domain. The results, given in figure 4(e), indicate that the small-amplitude peaks have little influence, mainly in keeping short-living non-equilibrium states. Nevertheless, the absence of the final peak impacting non-equilibrium  $T_e$  is lowering the  $T_{MAX}$  corresponding to the hottest HL temperature range, as this was related to plasma states at highest  $Z^*$ , even though the energy content of the laser sequence was not changed. This shows that the final contribution is related to a variation of  $Z^*$  and points out the importance of recombination in heating the HL, proceeding faster than the low-density collisional coupling. The SL is relatively insensitive to the final peak, confirming the alternative collisional heating mechanism.

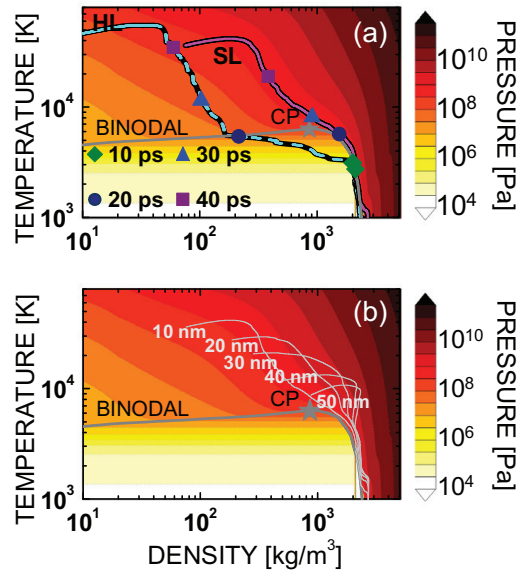




**Figure 5.** Energy deposition by collisional and recombination mechanisms for (a) HL and (b) SL. Solid line,  $\int_0^t Q_{\text{rec}}(t') dt'$ , dotted line,  $\int_0^t Q_{\text{e-i}}(t') dt'$ .

We have therefore indicated that the high-temperature regions in the proximity of HL and the high-energy-density SL regions have different driving elements. A summary of the relative importance of the various heating mechanisms (recombination or collisional heating) is given in figure 5, validating the scenario proposed above. This synthesizes the accumulation of specific energy via the different paths discussed so far, the ionization/recombination path ( $\int_0^t Q_{\text{rec}}(t') dt'$ ) and the electron-ion collisional path ( $\int_0^t Q_{\text{e-i}}(t') dt'$ ). In the superficial but optically dense HL layers (figure 5(a)), the collisional heating mechanism is essential in the short-living solid phase, where the electronic energy relaxes via e-ph coupling in the first picoseconds after the interaction. The high electronic density favors a stronger collisional relaxation than recombination up to approximately 10 ps. The tendency is reversed as the material density drops during the liquid-gas transformation. The two contributions have similar weights in the liquid-vapor phase and at the beginning of the plasma phase. Here it is interesting to note that, between 10 and 25 ps,  $Q_{\text{e-i}}$  and  $Q_{\text{rec}}$  have similar magnitudes in equation (3a). This time window corresponds to relaxation rates of the order of about 10 ps as  $\partial_t Z^*/Z^* \sim \gamma/c_e$  where  $c_e$  is the electronic specific heat capacity. An increase of the efficiency of the recombination path for heating the ions becomes visible after 25 ps for the OP. For the profound SL layers at higher densities (figure 5(b)), despite the screened radiation, globally the collisional heating is most important as the accumulated effect shows at all times. This tendency is not affected by particular time moments where, for short instants, the instantaneous rate of recombination can become quite important, particularly at the last peak (not shown). It becomes evident that the dominant contribution for HL comes therefore from variation of the ionization degree and recombination, while the denser states of SL favor collisional transfer.

**3.3.4. Thermodynamic phase space.** We have discussed above variations of local parameters that we try now to position in the phase space in order to establish a global evolution. The global OP progress is summarized in the thermodynamic pressure-density-temperature  $p(\rho, T)$  phase space (figure 6(a)). The initial HL evolution deviates slightly from an isochoric transition due to its position close to the surface, which facilitates advancement without strong impediments. In addition, the pressure wave generated by the OP imposes a stress load distributed over the whole sequence (not shown), that does not force strong expansion up to the binodal crossing. Then,

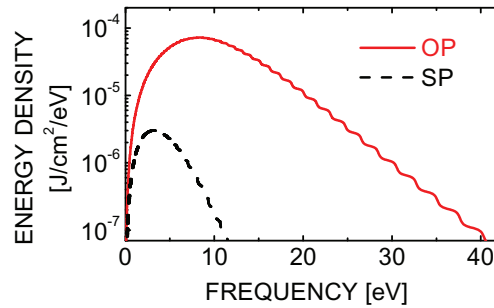


**Figure 6.** (a) OP thermodynamical trajectories of HL and SL in the  $p(\rho, T)$  phase space. Relevant time moments (symbols corresponding to 10, 20, 30 and 40 ps) are given to indicate several transitions, e.g. liquid–vapor transformation, onset of ionization, etc. CP( $\rho_C, T_C$ ) marks the critical point. (b) Agglomeration of supercritical OP trajectories following the irradiation with an OP sequence. The assignments relate to the initial depth position of the Lagrangian cells. The quantity of supercritical matter induced by OP is four times more extended than in the case of SP.

HL, although showing an evolution in the liquid–vapor zone, is able to rapidly leave the two-phase zone re-intersecting the binodal at 20 ps and reaching a critical low-density plasma phase ( $\rho < \rho_C$ ). The evolution crosses diagonally the space above the binodal for the last exposure part (half of the exposure time) into ionized absorbing states. Noteworthy is the SL behavior. The SL circumvents the CP after half of the irradiation sequence as high-pressure (GPa) supercritical fluid (justifying the acronym SL for a supercritical layer) but lacks the momentum for a strong evolution into the plasma phase. Following OP exposure 80% of the ablated matter follows supercritical paths as compared to SP (20%). A relevant indication of the OP supercritical paths (labeled as the initial positions of the Lagrangian cells) is given in figure 6(b), showing that, in addition to maximal heat loads, the OP equally favors supercritical paths as efficient ways towards the plasma phase.

### 3.4. Consequences of optimal coupling

The consequences of creating critical states are multiple, particularly in generating highly excited environments as requested e.g. in laser breakdown spectroscopy but also in secondary source development, accessing at these temperature values in EUV ranges. An example is



**Figure 7.** Integrated spectral energy density emitted by the electrons for SP and OP, including contributions from all excited layers within the first 100 ps. A significantly increasing magnitude and a shift towards higher energies for the OP-induced spectrum can be observed.

offered in figure 7 showing the emitted integrated spectral energy density of the electrons within the first 100 ps. For this particular example the calculations were performed post-optimization by including a radiative transfer module. The integrated emissivity is determined by radiation transport. The equation of the radiative transfer in an expanding plasma is calculated with the assumption of an instantaneous distribution of emission and absorption sources (spatial zones that are radiating at different temperatures) determined by the local plasma conditions at each fluid element. A multigroup radiation transfer algorithm has been used with 100 energy groups of tabulated local thermodynamic equilibrium opacities extrapolated between the values of [28, 41]. A spectral blueshift of 5 eV and a peak increase of more than one order of magnitude are to be seen for the OP. The optimal path found here could be general, as it relies on the achievement of high-conductivity plasma phases or supercritical expansion rather than on particular material properties. Essentially the pulse shows a material expansion and heating phase that is being driven into ionized domains where the rest of the energy is being deposited. This scenario also indicates a certain robustness against uncertainties in the code parameters. If the temperature level is sensitive to the chosen parameters which are known with some accuracy, the OP form drives essentially the same phenomena and preserves similar characteristics.

Experimental confirmation of the benefits of longer, ps laser pulses determined by adaptive techniques based on either time-of-flight mass spectrometry or spectral emission have already been reported, confirming the effect of efficient plasma excitation [11–13] and the possibility of achieving high emissivity or spectral emission shifted towards higher energies. In these experiments, the monitored effect was a global (temperature- and density-dependent) plasma excitation behavior, spatially and temporally averaged for several hundreds of ns after the excitation, as probing temperature on the short time and scales reported here remains a challenge. However, they indicate as well the increased light coupling related to plasma interaction, and they validate thus the present results with the increased heating effect of longer envelopes on the emerging plasma. Secondly, as experimentally shown, favoring heat with respect to mechanical load and distributing it over a longer scale reduces tensile stress and cavitation. This impacts the sizes and density of nanodroplets in laser deposition techniques [12, 13]. Thus, complementing the experimental approaches, the numerical optimal procedure supports a deeper understanding of the excitation control and access to primary

relaxation steps. Finer excitation features are revealed, as no experimental noise or other limitations are to be considered. Depending on the chosen application, more developed fitness functions can be chosen to optimize the complex mix of several parameters. As a plus, the numerical adaptive loop allows us to address local parameters and reveals the fine details of excitation. It equally permits introspection into evolution paths non-accessible in experiments, giving a complementary view of the initial relaxation stages.

#### 4. Conclusions

In conclusion, using a numerical adaptive approach, we have indicated that phase transitions can be guided by suitable energy delivery to maximum heat loads. The method focuses on primary relaxation events that establish further evolution in optimal conditions. Hot thermodynamic states are reached with minimal energy expenses by creating spatio-temporal correlations between flux delivery, absorption transients and relaxation, resulting from ps pedestals with impulsive endings. A plasma-based recipe was given which relies on early achievement of thermodynamically critical plasma phases at optical density. The role of recombination was outlined as a material-heating mechanism. Enhanced collisionally heated supercritical states, rich in volume energy, follow in denser regions, with a complementary collisional energy deposition mechanism. Adaptive modeling enables optimal irradiation strategies for applications in material processing and spectroscopy with new evolution paths and the prospect of reconfigurable irradiation tools.

#### Acknowledgments

We acknowledge support from the Agence Nationale de la Recherche and the Saint Etienne Metropole.

#### References

- [1] Bäuerle D 2000 *Laser Processing and Chemistry* (Berlin: Springer)
- [2] Singh J P and Thakur S N 2007 *Laser Breakdown Spectroscopy* (Amsterdam: Elsevier)
- [3] Bunkin F V, Kirichenko N A, Krasnov I V, Luk'yanchuk B S and Shaparev N Ya 1981 Laser control of thermochemical processes and optimum laser heating of metal in oxidizing medium *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **256** 848–52
- [4] Engers T, Fendel W, Schüller H, Schulz H and von der Linde D 1991 Second-harmonic generation in plasmas produced by femtosecond laser pulses *Phys. Rev. A* **43** 4564–7
- [5] Gahagan K T, Moore D S, Funk D J, Rabie R L and Buelow S J 2000 Measurement of shock wave rise times in metal thin films *Phys. Rev. Lett.* **85** 3205–8
- [6] McGrane S D, Moore D S, Funk D J and Rabie R L 2002 Spectrally modified chirped pulse generation of sustained shock waves *Appl. Phys. Lett.* **80** 3919–21
- [7] Englert L, Rethfeld B, Haag L, Wollenhaupt M, Sarpe-Tudoran C and Baumert T 2007 Control of ionization processes in high band gap materials via tailored femtosecond pulses *Opt. Express* **15** 17855–62
- [8] Liebig C M, Wang Y and Xu X 2010 Controlling phase change through ultrafast excitation of coherent phonons *Opt. Express* **18** 20498–504
- [9] Stoian R, Mermillod-Blondin A, Bulgakova N M, Rosenfeld A, Hertel I V, Spyridaki M, Koudoumas E, Tzanetakis P and Fotakis C 2005 Optimization of ultrafast laser generated low-energy ion beams from silicon targets *Appl. Phys. Lett.* **87** 124105

*New Journal of Physics* **14** (2012) 013039 (<http://www.njp.org/>)

- [10] Dachraoui H and Husinsky W 2006 Thresholds of plasma formation in silicon identified by optimizing the ablation laser pulse form *Phys. Rev. Lett.* **97** 107601
- [11] Colombier J P, Combis P, Rosenfeld A, Hertel I V, Audouard E and Stoian R 2006 Optimized energy coupling at ultrafast laser-irradiated metal surfaces by tailoring intensity envelopes: consequences for material removal from Al samples *Phys. Rev. B* **74** 224106
- [12] Guillermin M, Colombier J P, Valette S, Audouard E, Garrelie F and Stoian R 2010 Optical emission and nanoparticle generation in Al plasmas using ultrashort laser pulses temporally optimized by real-time spectroscopic feedback *Phys. Rev. B* **82** 035430
- [13] Chimier B and Tikhonchuk V T 2009 Liquid-vapor phase transition and droplet formation by subpicosecond laser heating *Phys. Rev. B* **79** 184107
- [14] Piñon V, Fotakis C, Nicolas G and Anglos D 2008 Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy with femtosecond laser pulses *Spectrochim. Acta B* **63** 1006–10
- [15] Amoroso S, Bruzzese R and Wang X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 251501
- [16] Povarnitsyn M E, Itina T E, Levashov P R and Khishchenko K V 2011 Simulation of ultrashort double-pulse laser ablation *Appl. Surf. Sci.* **257** 5168–71
- [17] Donnelly T, Lunney J G, Amoroso S, Bruzzese R, Wang X and Ni X 2009 Double pulse ultrafast laser ablation of nickel in vacuum *J. Appl. Phys.* **106** 013304
- [18] Judson R S and Rabitz H 1992 Teaching lasers to control molecules *Phys. Rev. Lett.* **68** 1500–3
- [19] Zhu W, Botina J and Rabitz H 1998 Rapidly convergent iteration methods for quantum optimal control of population *J. Chem. Phys.* **108** 1953–63
- [20] Sundermann K and de Vivie-Riedle R 1999 Extensions to quantum optimal control algorithms and applications to special problems in state selective molecular dynamics *J. Chem. Phys.* **110** 1896–904
- [21] Huang G M, Tarn T J and Clark J W 1983 On the controllability of quantum-mechanical systems *J. Math. Phys.* **24** 2608–18
- [22] Hornung T, Motzkus M and de Vivie-Riedle R 2001 Adapting optimal control theory and using learning loops to provide experimentally feasible shaping mask patterns *J. Chem. Phys.* **115** 3105–11
- [23] Schäfer-Bung B, Mitric R, Bonaic-Koutecký V, Bartelt A, Lupulescu C, Lindinger A, Vajda S, Weber S M and Wöste L 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 4175–9
- [24] Colombier J P, Combis P, Stoian R and Audouard E 2007 High shock release in ultrafast laser irradiated metals: scenario for material ejection *Phys. Rev. B* **75** 104105
- [25] Colombier J P, Combis P, Audouard A and Stoian R 2008 Transient optical response of ultrafast nonequilibrium excited metals: effects of an electron–electron contribution to collisional absorption *Phys. Rev. E* **77** 036409
- [26] Colombier J P, Guillermin M, Garrelie F, Audouard E and Stoian R 2010 *Simulations of controlled spectral emission of Al plasmas generated by temporally tailored laser irradiation: Int. Symp. on High Power Laser Ablation (AIP Conf. Proc. vol 1278)* pp 312–23
- [27] Ashcroft N W and Sturm K 1971 Interband absorption and the optical properties of polyvalent metals *Phys. Rev. B* **3** 1898–910
- [28] Palik E 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (London: Academic)
- [29] Lin Z, Zhigilei L V and Celli V 2008 Electron–phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron–phonon nonequilibrium *Phys. Rev. B* **77** 075133
- [30] Kaganov M I, Lifshitz I M and Tanatarov L V 1957 Relaxation between electrons and crystalline lattices *Sov. Phys.—JETP* **4** 173–8
- [31] Ebeling W, Förster A, Fortov V, Griaznov V and Polishchuk 1991 *Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas* (Teubner: Stuttgart)
- [32] DeSilva A W and Katsouros J D 1998 Electrical conductivity of dense copper and aluminum plasmas *Phys. Rev. E* **57** 5945–51
- [33] Zhigilei L V, Lin Z and Ivanov D S 2009 Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation and phase explosion *J. Phys. Chem. C* **113** 11892–906

- [34] Gericke D O, Murillo M S and Schlanges M 2002 Dense plasma temperature equilibration in the binary collision approximation *Phys. Rev. E* **65** 036418
- [35] Audebert P *et al* 2005 Picosecond time-resolved x-ray absorption spectroscopy of ultrafast aluminum plasmas *Phys. Rev. Lett.* **94** 025004
- [36] Bushman A V, Lomonosov I V and Fortov V E 1993 Models of wide-range equations of state for matter under conditions of high energy density *Sov. Tech. Rev.* **B 5** 1
- [37] Stoian R, Wollenhaupt M, Baumert T and Hertel I V 2010 Pulse shaping in laser material processing *Laser Precision Microfabrication (Springer Series in Optical Sciences vol 135)* ed K Sugioka, M Meunier and A Pique (Heidelberg: Springer) pp 121–44
- [38] Lorazo P, Lewis L J and Meunier M 2003 Short-pulse laser ablation of solids: from phase explosion to fragmentation *Phys. Rev. Lett.* **91** 225502
- [39] Kandyla M, Shih T and Mazur E 2007 Femtosecond dynamics of the laser-induced solid-to-liquid phase transition in aluminum *Phys. Rev. B* **75** 214107
- [40] Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J, Cavalleri A, von der Linde D, Oparin A, Meyer-ter-Vehn J and Anisimov S I 1998 Transient states of matter during short pulse laser ablation *Phys. Rev. Lett.* **81** 224–7
- [41] Henke B L, Gullikson E M and Davis J C 1998 X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission and reflection at  $E = 50\text{--}30000\text{ eV}$ ,  $Z = 1\text{--}92$  *At. Data Nucl. Data Tables* **54** 181–342



# Single-shot high aspect ratio bulk nanostructuring of fused silica using chirp-controlled ultrafast laser Bessel beams

M. K. Bhuyan, P. K. Velpula, J. P. Colombier, T. Olivier, N. Faure, and R. Stoian<sup>a)</sup>

Laboratoire Hubert Curien, UMR 5516 CNRS, Université de Lyon, Université Jean Monnet, 42000 Saint Etienne, France

(Received 4 October 2013; accepted 29 December 2013; published online 14 January 2014)

We report single-shot, high aspect ratio nanovoid fabrication in bulk fused silica using zeroth order chirp-controlled ultrafast laser Bessel beams. We identify a unique laser pulse length and energy dependence of the physical characteristics of machined structures over which nanovoids of diameter in the range 200–400 nm and aspect ratios exceeding 1000 can be fabricated. A mechanism based on the axial energy deposition of nonlinear ultrashort Bessel beams and subsequent material densification or rarefaction in fused silica is proposed, intrincating the non-diffractive nature with the diffusing character of laser-generated free carriers. Fluid flow through nanochannel is also demonstrated. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4861899>]

The ablation and modification of transparent dielectric materials using ultrashort laser pulses have been studied for decades and numerous applications in the field of photonics and fluidics were demonstrated.<sup>1</sup> When a femtosecond (fs) laser pulse is focused inside transparent materials, material modifications in terms of refractive index alteration<sup>2</sup> and void generation<sup>3</sup> can happen in a confined volume, with potential in 3D design of optical functions.<sup>4</sup> The typical Gaussian nature of the normally considered laser pulse determines high degree of spatial energy confinement with the aspect ratio of the focal volume, and hence the corresponding laser induced structure has been observed to be small, limited by the confocal zone. While being an advantage for 3D designs, this imposes nevertheless constraint on the speed and quality of the processed device functionalities in some applications requiring larger dimensions, e.g., deep-drilling, high-speed cutting, or one-dimensional geometries. Solutions have been proposed using suitable loose focusing geometry triggering filamentation of Gaussian laser beams inside transparent materials beyond the confocal zone. High aspect ratio laser structuring in multi-pulse<sup>5</sup> and in single-pulse<sup>6,7</sup> regimes was demonstrated with nevertheless limitations on the uniformity and structure dimensions. Since the control of the filamentation process in any medium is not straightforward,<sup>8</sup> there exist two main issues with structuring: (i) the structure dimensions, i.e., length and diameter cannot be controlled independently and (ii) the quality in terms of uniform refractive index variation or extended voids as often required for fluidic and photonic crystal applications is poor.<sup>7,9</sup>

Recently, zeroth-order Bessel beams<sup>10</sup> encompassing a narrow intense central core sustained over a long distance (called nondiffracting length,  $Z_{max}$ ) have been demonstrated for high aspect ratio nanostructuring of glass in single-shot regime.<sup>11,12</sup> The use of Bessel beams of larger conical half-angle ( $\theta \geq 11^\circ$  (in glass) corresponding to a tight focusing geometry permitted the achievement of channels of length

up to 100  $\mu\text{m}$  and diameter in the range 200–800 nm. As for a fixed aperture beam, smaller cone angle corresponds to longer nondiffracting length of Bessel beams, exploring looser focusing geometries is of interest for even higher aspect ratio structuring. However, with a quest of producing longer structures, when Bessel beams of  $\theta \sim 7^\circ$  (in glass) were used, single-shot channel structuring was not possible;<sup>13</sup> 1000 laser pulses were required to produce a single microchannel (80  $\mu\text{m}$  long and 2  $\mu\text{m}$  diameter) in borosilicate glass. This is because of the poor stability of nonlinear Bessel beams of low cone angle<sup>15</sup> causing inefficient transfer of laser energy into the material. In this report, we demonstrate that low cone angle Bessel beams can have significantly higher degree of stability of nonlinear propagation in transparent materials by properly selecting the laser pulse duration and energy enabling dispersion control. Using Bessel beams of  $\theta = 8.3^\circ$  (in fused silica), we have fabricated high aspect ratio ( $\sim 1000$ ) uniform one-dimensional nanovoids in fused silica, indicating efficient laser energy transfer into the material. Accompanied by the simulation of nonlinear laser-matter interaction processes, energetic conditions for the formation of void-like low density phases were explored as a function of laser pulse duration, revealing potential for deep drilling and nanofluidic channels.

The experiments were performed using a Ti:Sapphire laser system emitting 1 kHz repetition rate Gaussian laser pulses of full width at half maxima (FWHM) temporal width  $\tau_p = 60$  fs, centred at 800 nm. An axicon-based (apex angle of  $179^\circ$ ) Bessel beam generation setup described in Ref. 12, was employed. Using suitable imaging and spatial filtering systems, zeroth order Bessel beams were produced and projected in bulk fused silica. Fig. 1(a) shows the longitudinal cross-section of the experimental Bessel beams recorded in air ( $\theta = 12^\circ$ , central core FWHM,  $r = 1.4 \mu\text{m}$ , and  $Z_{max} = 130 \mu\text{m}$  FWHM). Note that  $Z_{max}$  and  $\theta$  of Bessel beams vary (increasing and decreasing, respectively) by a factor of  $n$  when propagating in a medium of refractive index  $n$ . The laser pulses were positively and negatively chirped up to 5.7 picoseconds (ps) by detuning the compressor. The group velocity dispersion of the laser pulse propagating

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed: Electronic mail: [razvan.stoian@univ-st-etienne.fr](mailto:razvan.stoian@univ-st-etienne.fr).



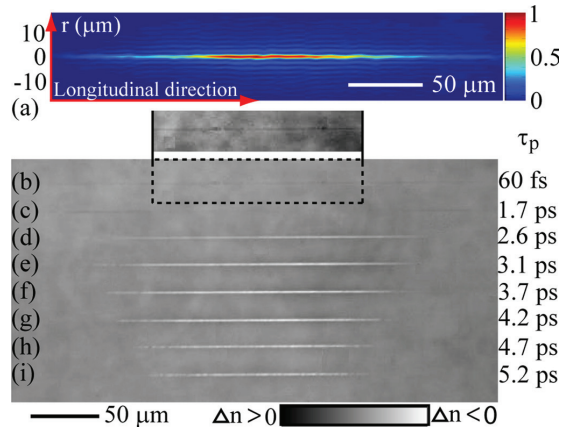


FIG. 1. (a) Longitudinal profile of the experimentally generated Bessel beams in air. (b)–(i) PCM images (side-view) of single-shot structures machined inside fused silica using  $E = 4.1 \mu\text{J/pulse}$  and  $\tau_p = 60 \text{ fs} - 5.2 \text{ ps}$  revealing morphological changes corresponding to Type I and II regimes. Inset to (b) shows the portion of the image with low contrast for visibility.  $\Delta n$  represents the laser induced refractive index change of the material.

through the optical system was pre-compensated for each experiment. Polished parallelepiped fused silica (Corning 7980-5 F) samples of dimensions  $20 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$  were considered for laser structuring; their relative movement (to ensure always a fresh area of exposure) with respect to the laser beam was controlled by X-Y-Z motorized translation stages. The Bessel beam position inside the material, i.e.,  $\sim 2 \text{ mm}$  away from the surface along the beam propagation direction (Z-axis) was fixed for all the experiments.

Optical transmission microscopy (OTM), phase contrast microscopy (PCM), scanning electron microscopy (SEM), and confocal laser scanning microscopy techniques were primarily employed to reveal the morphological characteristics of structures machined using various laser energies and pulse durations.

The results of single-pulse Bessel beam structuring of fused silica as a function of laser pulse duration are summarized in Figs. 1(b)–1(i), showing the PCM images of structures machined using laser energy  $E = 4.1 \mu\text{J/pulse}$  and  $\tau_p = 60 \text{ fs} - 5.2 \text{ ps}$ . Note that the dark and bright zones of a PCM image, for instance of Figs. 1(b)–1(i), correspond to the domains of relative refractive index increase and decrease, respectively. Two photoinscription regimes were observed: regime 1 with type I structures characterized by a soft photochemically induced increase of the refractive index (i.e., structural densification<sup>14</sup>) of less than  $10^{-3}$ , which are quasi-transparent in OTM, and regime 2 with type II structures characterized by a low density phase. In the present conditions, these appear also as strongly scattered regions in OTM, a sign of significant index gradients, potentially attributable to void-like regions. The structures will be later confirmed as voids and we adopt already the terminology when pertinent. A transition from Type I in case of ultrashort pulse to a pure Type II structure with increasing laser pulse duration is clearly observable from Figs. 1(b)–1(i); the transition is nearly independent of polarization and sign of chirp of laser pulses in the studied range. Here, the transition from

Type I to Type II occurs at  $\tau_p = 1.7 - 2.6 \text{ ps}$  and the longest uniform void-like rarefied zone was observed for  $\tau_p = 3.7 \text{ ps}$  with a remarkable spatial uniformity extending to scales similar to the non-diffracting length of Bessel beams. Further increase in  $\tau_p$  deteriorates the quality and length of the machined structures.

In order to understand this transitional behavior of pulse duration dependent Bessel beam induced structures in fused silica, we developed a nonlinear propagation model analogous to the ones presented in Refs. 15 and 16 with material parameters similar to Ref. 16. Major nonlinear effects such as Kerr self-focusing, plasma defocusing, carrier generation via multiphoton ionization (MPI), and avalanche ionization were taken into account for a Gaussian pulse  $\varepsilon(r, t, 0) = \varepsilon_0 \exp(-\frac{r^2}{w_0^2} - \frac{t^2}{\tau_p^2} - ik_0 r \sin \theta)$  that generates Bessel beams characterized by  $\varepsilon(r, t, z_{\text{max}}) \propto J_0(k_0 r \sin \theta)$  after propagating through axicon, where  $\varepsilon$  is the envelope of the electric field,  $r$  and  $t$  are the radial and time coordinate, respectively.  $w_0$  and  $k_0$  are the waist and wave vector of the input Gaussian beams. The consequences of laser irradiation are discussed in terms of deposited energy and possible thermo-mechanical events. The results shown in Fig. 2 indicate a steep increase in laser energy density ( $\text{Jcm}^{-3}$ ) deposited along the central core (i.e., on-axis) of Bessel beams inside fused silica when using laser pulse of longer temporal duration (i.e.,  $\tau_p = 4.7 \text{ ps}$ ) compared to the Fourier-transform-limited pulse (i.e.,  $\tau_p = 60 \text{ fs}$ ) for  $E = 4.1 \mu\text{J/pulse}$ . Here, we anticipate that the laser pulse of short temporal duration can trigger significant MPI, generating free electrons at the beginning of the pulse, which would ultimately defocus the rest of the laser pulse, suppressing the income of laser energy along the axis. Indeed, many focusing-defocusing cycles have been observed earlier in the case of Bessel beam interaction with condensed media<sup>15,17</sup> with a defocusing strength depending on the damping characteristics of the carrier plasma. On the contrary, for laser pulse of longer temporal duration, as the carrier generation is less swift, the relatively low efficiency of plasma defocusing allows concentrating axial energy, leading to a strong accumulation of excitation density and eventually to thermodynamic conditions determining an axial microexplosion and uniform rarefaction. Using simple estimation of the

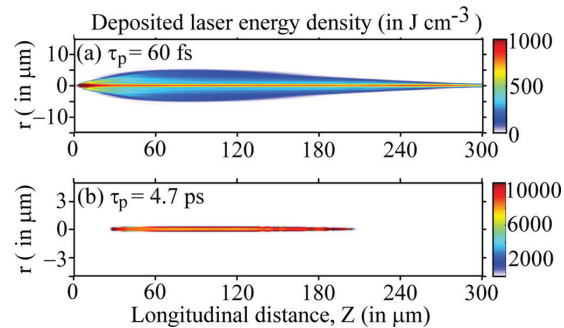


FIG. 2. Simulation results for nonlinear beam propagation inside fused silica showing the laser energy densities ( $\text{Jcm}^{-3}$ ) deposited by the single shot Bessel beams of  $E = 4.1 \mu\text{J/pulse}$  for two different pulse durations. (a)  $\tau_p = 60 \text{ fs}$  and (b)  $\tau_p = 4.7 \text{ ps}$ .

temperature ( $\Delta T$ ) that could rise in the photoexcited volume as  $\Delta T = E_{dep}/\rho \cdot C_p$ , where  $E_{dep}$  is the deposited laser energy density,  $\rho$  and  $C_p$  are the solid density and specific heat capacity of fused silica, respectively (i.e.,  $\rho = 2200 \text{ kg/m}^3$ ,  $C_p = 740 \text{ J/kg/K}$ ), the temperature rise in the case of structuring with laser pulse,  $\tau_p = 4.7 \text{ ps}$  turned out to be approximately 5000 K, up to an order of magnitude higher than the ultrashort case, i.e., for  $\tau_p = 60 \text{ fs}$ . This indicates a probable pathway for forming the voids (see Figs. 1(d)–1(i)) only for  $\tau_p > 1.7 \text{ ps}$  by steering phase transitions and rarefaction-led one-dimensional cavitation. Considering the extreme case, i.e.,  $\tau_p = 5.2 \text{ ps}$ , the contribution of MPI decreases and hence the overall excitation efficiency as evidenced in Fig. 1(i), where the machined structure shrinks and becomes non-uniform.

The input laser energy is a further regulating element in obtaining various types (in terms of morphology) of machined structures. To explore the stability limits, experiments were performed by varying  $E$  up to  $30 \mu\text{J/pulse}$  over the laser pulse duration range, i.e.,  $\tau_p = 60 \text{ fs}$ – $5.7 \text{ ps}$ . The results are summarized in Fig. 3(a) for our focusing geometry, but they indicate a general behavior. The experimental observations define four different regimes of structuring marked through shaded regions (measured error bars included) of the graph. Note that the bottom shaded border

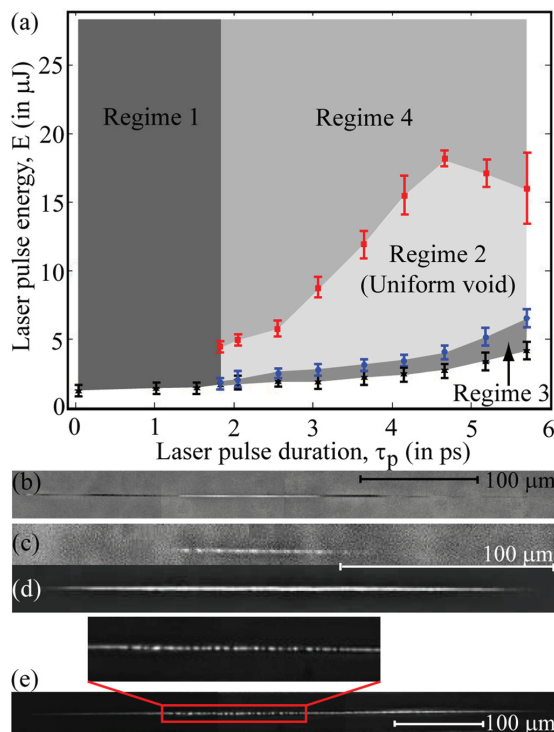


FIG. 3. (a) Threshold laser energies corresponding to four different morphology-based regimes (uniquely shaded zones) of Bessel beam structuring of fused silica. Structuring with parameters under Regime 1, Regime 2, Regime 3, and Regime 4 produces mixture of rarefied and positive index modified zone, uniform void, randomly arranged non-uniform void-like low density phase, and void with fragmentation at the middle as shown in (b), (d), (c), and (e), respectively.

of Fig. 3(a) represents the variation of laser damage threshold energy with respect to the laser pulse duration. Regime 1 refers to the structuring with laser pulse duration,  $\tau_p = 60 \text{ fs}$ – $1.7 \text{ ps}$  which results in type I (only positive index modification) structure (see Figs. 1(b) and 1(c)). For higher laser energies, this structure develops into a succession of positive and negative refractive index modified zones, as the nonlinearities set in. For example, structure machined using  $E = 20 \mu\text{J/pulse}$  as shown in Fig. 3(b), consists of alternatively placed positive index modifications and rarefied domains with a periodicity in the range of  $50$ – $120 \mu\text{m}$ , following unsteady focusing and defocusing cycles. Upon increasing the laser pulse duration further until  $\tau_p = 5.7 \text{ ps}$ , depending on the laser energy, the structure evolves through three different types of morphology. For instance, machining using laser pulses of  $\tau_p = 4.7 \text{ ps}$  and  $E = 2.7$ – $4.1 \mu\text{J}$  (referred as “onset” range), results in structures consisting of randomly arranged, non-uniform rarefied zones without having positive index modified zone; PCM image of a typical structure in this range is shown in Fig. 3(c). Such energy ranges corresponding to  $1.7 \text{ ps} < \tau_p < 5.7 \text{ ps}$  range are covered under regime 3. Regime 2 spans the energy range, i.e.,  $4.1 \mu\text{J} < E < 18.0 \mu\text{J/pulse}$ , over which long uniform void-like rarefied zones were observed similar to the one shown in Fig. 3(d), indicating a window of stable energy deposition. Upon further increasing the laser energy, i.e.,  $E > 18.0 \mu\text{J/pulse}$ , a non-ordinary morphological characteristic was observed along the longitudinal axis of structure; fragmented void-like regions with a quasi-periodicity ( $\sim 8$ – $10 \mu\text{m}$ ) at the middle of the structure, preceded and followed by long uniform rarefied zones were observed (see Fig. 3(e)). Although, the exact mechanism responsible for the formation of such unique structure is under investigation, it can be attributed to the interplay between complex nonlinear Bessel beam propagation in terms of energy balance between the central core and outer rings,<sup>15</sup> and subsequent rapid material relaxation dynamics<sup>18</sup> in fused silica at relatively high laser energy, where hydrodynamic movement can interfere with the laser exposure. The energy ranges showing these kinds of structures for all the considered pulse durations are covered under regime 4.

The above results clearly indicate that over a broad range of laser energy in combination with laser pulse duration, highly uniform long rarefied zones, which will be eventually shown as voids (i.e., in regime 2 of Fig. 3(a)) can be fabricated in fused silica. The remarkable aspect ratio and strong refractive index contrast put forward a strong potential for photonic crystal and fluidic applications, as one-dimensional index modified structures with nanosize dimensions are of interest. To better understand their applicability, we studied the length and diameter variation of uniform void-like regions as a function of laser energy at a fixed laser pulse duration, for instance  $\tau_p = 4.7 \text{ ps}$ . The length of the low density phase region is defined as the distance between their extremities (based on a contrast of the PCM image greater than  $10^{-2}$ ) along the longitudinal axis. A gradual increase in the structure length with increase in  $E$  was observed, as expected for an apodized Gauss-Bessel beam. The experimentally measured length of structures fairly matches with the estimated one based on a pure geometrical

basis described in Ref. 11 and considering the damage threshold peak intensity of Bessel beams,  $I_{th} = 3.2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$  for  $\tau_p = 4.7 \text{ ps}$ .<sup>19</sup> In the stable regime, the longest uniform void (i.e.,  $\sim 400 \mu\text{m}$ ) in these focusing conditions was achieved by machining with a laser pulse of  $18.0 \mu\text{J}$  energy. The confocal laser scanning microscopy measurements confirmed sharp interfaces of the structure and showed that the diameters of voids corresponding to regime 2 are  $\leq 400 \pm 60 \text{ nm}$ , indicating the achievement of long uniform sub-diffraction limit nanovoid of an aspect ratio exceeding 1000. Though rapid confocal methods impose a practical observation limit (i.e., around  $400 \text{ nm}$  in the present case) on the actual diameter size, electron microscopy in suitable processing conditions may become the observing instrument of choice.

The achievement of a uniform void all along the non-diffracting length of Bessel beams in loose focusing conditions and using chirped pulses puts forward several remarkable aspects. First, thermodynamic conditions are met for the photoexcited volume overpassing the material stability limit and launching a uniform rarefaction in the cylindrical geometry via pressure relaxation. The standard fs irradiation is less efficient in generating these regimes. The nanometric size of the void diameters (i.e.,  $\leq 400 \pm 60 \text{ nm}$ ) clearly indicates a strong confinement of the energy on the axis well below the size of the Bessel central core (i.e.,  $1.4 \mu\text{m}$  FWHM). Second, the stability of long uniform void is high, and its relative position inside fused silica glass does not incur position-dependent morphological change in the structure (images not shown) whether they connect to the front and reverse surfaces or completely in the bulk.

To demonstrate the deep drilling capability and further reveal the inner void-like rarefied zone, a structure was machined using  $E = 8.6 \mu\text{J/pulse}$ ,  $\tau_p = 4.7 \text{ ps}$ , with an opening at the front surface of the sample. The exit surface of the terminated channel (i.e., with an opening only on one surface) surrounded by a hemi-torus re-solidified material is shown in Fig. 4(a); the diameter of the opening was measured to be  $400 \text{ nm}$  using SEM, confirming our argument in favor of strong energy confinement leading to the appearance of void. A structure of these characteristics permits deep drilling of dielectric surfaces with unprecedented yields and could carry interesting features. To test fluidic flow capacity using capillary force, we have injected distilled water into the channel. Figs. 4(b) and 4(c) show the OTM images of the channel before and after filling of the water. The reduced contrast between the channel and the surrounding glass material indicates the presence of water filling in the whole channel inside the sample.<sup>20</sup> The fluidic flow experiments were also successfully demonstrated for the channels machined completely inside the bulk and then re-created by polishing the sample until the void opens through the surfaces.

In conclusion, we have studied Bessel beam structuring of fused silica over a range of laser pulse duration and energy. We have identified that the laser pulse of picosecond



FIG. 4. (a) SEM image of the exit face (front surface) of the channel machined in fused silica using  $E = 8.6 \mu\text{J/pulse}$  and  $\tau_p = 4.7 \text{ ps}$ . (b) and (c) show OTM images (side-view) of the nanochannels before and after filling with water, respectively.

pulse length allows more efficient deposition of laser energy into the sample relying on the dynamics of carrier generation and their light scattering efficiency. Consequently, we defined a window for stable uniform energy deposition beyond the material stability limit on extended longitudinal scales and with sub-diffraction limit lateral characteristics. This enables the machining of high aspect ratio uniform one-dimensional nanovoids for possible applications in the field of fluidics and photonics.

We acknowledge the Agence Nationale de la Recherche (Project ANR 2011 BS04-010-03 NanoFlam) for the financial support.

- <sup>1</sup>R. R. Gattass and E. Mazur, *Nature Photon.* **2**, 219 (2008).
- <sup>2</sup>K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, *Opt. Lett.* **21**, 1729 (1996).
- <sup>3</sup>E. N. Glezer and E. Mazur, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 882 (1997).
- <sup>4</sup>H. Misawa and S. Juodkazis, *3D Laser Microfabrication: Principles and Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006), pp.341–377.
- <sup>5</sup>S. Kanehira, J. Si, J. Qiu, K. Fujita, and K. Hirao, *Nano Lett.* **5**, 1591 (2005).
- <sup>6</sup>E. Toratani, M. Kamata, and M. Obara, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 171103 (2005).
- <sup>7</sup>J. F. Herbstman and A. J. Hunt, *Opt. Express* **18**, 16840 (2010).
- <sup>8</sup>A. Couairon and A. Mysyrowicz, *Phys. Report* **441**, 47 (2007).
- <sup>9</sup>L. Sudrie, A. Couairon, M. Franco, B. Lamouroux, B. Prade, S. Tzortzakis, and A. Mysyrowicz, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186601 (2002).
- <sup>10</sup>J. Durnin, J. J. Miceli, Jr., and J. H. Eberly, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1499 (1987).
- <sup>11</sup>M. K. Bhuyan, F. Courvoisier, P. A. Lacourt, M. Jacquot, R. Salut, L. Furfaro, and J. M. Dudley, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 081102 (2010).
- <sup>12</sup>M. K. Bhuyan, F. Courvoisier, H. S. Phing, O. Jedrkiewicz, S. Recchia, P. Di Trapani, and J. M. Dudley, *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **199**, 101 (2011).
- <sup>13</sup>M. K. Bhuyan, F. Courvoisier, P.-A. Lacourt, M. Jacquot, L. Furfaro, M. J. Withford, and J. M. Dudley, *Opt. Express* **18**, 566 (2010).
- <sup>14</sup>K. Mishchik, C. D'Amico, P. K. Velpula, C. Mauclair, A. Boukenter, Y. Ouerdane, and R. Stoian, *J. Appl. Phys.* **114**, 133502 (2013).
- <sup>15</sup>P. Polesana, M. Franco, A. Couairon, D. Faccio, and P. Di Trapani, *Phys. Rev. A* **77**, 043814 (2008).
- <sup>16</sup>I. M. Burakov, N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Mermillod-Blondin, E. Audouard, A. Rosenfeld, A. Husakou, and I. V. Hertel, *J. Appl. Phys.* **101**, 043506 (2007).
- <sup>17</sup>E. Gaizauskas, E. Vanagas, V. Jarutis, S. Juodkazis, V. Mizeikis, and H. Misawa, *Opt. Lett.* **31**, 80 (2006).
- <sup>18</sup>A. M-Blondin, J. Bonse, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, Y. P. Meshcheryakov, N. M. Bulgakova, E. Audouard, and R. Stoian, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 041911 (2009).
- <sup>19</sup>B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2248 (1995).
- <sup>20</sup>D. J. Hwang, T. Y. Choi, and C. P. Grigoropoulos, *Appl. Phys. A* **79**, 605 (2004).

# Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium: A first-principles study

E. Bévilion,<sup>1</sup> J. P. Colombier,<sup>1,\*</sup> V. Recoules,<sup>2</sup> and R. Stoian<sup>1</sup><sup>1</sup>Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, Université de Lyon, Université Jean-Monnet 42000, Saint-Etienne, France<sup>2</sup>CEA-DIF, 91297 Arpajon, France

(Received 13 December 2013; published 17 March 2014)

The electronic behavior of various solid metals (Al, Ni, Cu, Au, Ti, and W) under ultrashort laser irradiation is investigated by means of density functional theory. Successive stages of extreme nonequilibrium on picosecond time scale impact the excited material properties in terms of optical coupling and transport characteristics. As these are generally modelled based on the free-electron classical theory, the free-electron number is a key parameter. However, this parameter remains unclearly defined and dependencies on the electronic temperature are not considered. Here, from first-principles calculations, density of states are obtained with respect to electronic temperatures varying from  $10^{-2}$  to  $10^5$  K within a cold lattice. Based on the concept of localized or delocalized electronic states, temperature dependent free-electron numbers are evaluated for a series of metals covering a large range of electronic configurations. With the increase of the electronic temperature we observe strong adjustments of the electronic structures of transition metals. These are related to variations of electronic occupation in localized  $d$  bands, via change in electronic screening and electron-ion effective potential. The electronic temperature dependence of nonequilibrium density of states has consequences on electronic chemical potentials, free-electron numbers, electronic heat capacities, and electronic pressures. Thus electronic thermodynamic properties are computed and discussed, serving as a base to derive energetic and transport properties allowing the description of excitation and relaxation phenomena caused by rapid laser action.

DOI: [10.1103/PhysRevB.89.115117](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.115117)

PACS number(s): 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.47.J-, 79.20.Ds

## I. INTRODUCTION

The dynamics of laser-excited materials is an area of intense research as diagnostics of laser-matter experiments can be discussed by back tracking the transient properties of the irradiated material. Particularly, the primary phenomena of transient electronic excitation and energy transport are of utmost importance. Irradiating a metal by a short laser pulse ( $\sim 100$  fs) can lead to a significant rise of the electronic temperature with respect to the ionic lattice as the energy of the laser pulse can be deposited before the material system starts dissipating energy by thermal or mechanical ways. The electronic excitation can affect both electronic and structural properties of the solid, impacting optical coupling, transport, and phase transitions. The confinement of the absorbed energy at solid density pushes the matter into an extreme nonequilibrium state and new thermodynamic regimes are triggered. The interplay between the ultrafast excitation and the material response still requires a comprehensive theoretical description for highly excited solid materials including in particular the excitation-dependent band structure evolution as this influence the response to laser action [1]. Recent advances in studying processes induced by short laser pulses have revealed the determinant role of primary excitation events. Their accurate comprehension is necessary to correctly describe ultrafast structural dynamics [2,3], phase transitions [4,5], nanostructure formation [6], ablation dynamics [7,8], or strong shock propagation [9]. In such nonequilibrium conditions, conduction electrons participating to energy exchange are expected to evolve in time, depending on the excitation degree [10]. They largely determine the

material transient properties and transformation paths. In this context, they are a crucial parameter required to describe complex ultrafast phenomena involving relaxation of excited states. Particularly, pure electronic effects (population and band distribution) determining transient coefficients before structural transitions set in are of interest and we will follow excitation influence in the form of nonequilibrium electronic temperature.

At the very beginning of the irradiation process, excited electrons are unhomogeneously distributed within the electronic band structure of the materials. By collisions and energy transfer, they quickly reach a Fermi-Dirac distribution. The electronic subsystem is thermalized and the concept of electronic temperature ( $T_e$ ) can be applied. Mueller *et al.* have recently shown that the electron subsystem thermalizes within a characteristic time  $\tau$  in the range of tens of femtoseconds for  $T_e$  larger than  $10^4$  K [11]. Then, a first relaxation channel is the energy transfer between electronic and vibrational excitations. This is commonly described by a two temperature model (TTM) [12,13] based on the assumption that the occupation of electronic and phonons states can be separately described by two effective temperatures, the electronic  $T_e$  and the ionic temperature  $T_i$ . In the standard approach, energy transfer between electrons and ions can be modeled by the product of the electron-phonon coupling parameter  $\gamma$  and the temperature difference. This relaxation occurs in the picosecond time scale [14]. Thus there exists a period of time where the ionic temperature remains low, while electrons fast reach a thermalized state of high electronic temperature. In this case, strong alteration of electronic properties precedes structural transformation, with consequences on the efficiency of energy deposition. Such nonequilibrium states can be modelled in the framework of first-principles calculations, by interrogating

\*jean.philippe.colombier@univ-st-etienne.fr



the electronic influence at various degrees of electronic heating, while disregarding in a first approximation, the ionic temperature effects.

Experimentally, excited solids in steady-state cannot be created and thermal nonequilibrium data in these particular conditions are difficult to be determined from integrated or time-resolved measurements [15–17]. In such complex conditions, simple estimations and models are used to access the behavior of intrinsic material properties. A strong need then exists to perform multiscale calculations both in space and in time, capable of replicating the observed behaviors and to predict material response under excitation. Most of the macroscopic models and behavior laws are based on the picture of free electrons commonly used to describe metals or even dielectric dynamics under laser irradiation [1,3,13,18]. *Ab initio* microscopic calculations can supply macroscopic approaches (optical, thermal, hydrodynamical or mechanical) with implicit dependencies on material properties and electronic band structures. Since the density of free electrons  $n_e$  is not an observable variable in a quantum mechanical perspective, its dynamics in thermally excited solids remains poorly explored whereas the transport parameters and measurable dynamics are commonly depicted and fitted by laws depending on  $n_e$ .

It has already been shown in previous works that electronic structures determine the thermodynamic functions and scattering rates of the heated electron subsystem [19]. This work analyses and extends the largely used electronic thermodynamic properties derived from the free-electron gas model by interrogating the evolution of the free carriers. This model, based on the assumption of free and noninteracting electrons, works satisfactory in case of simple metals (Na, Mg, Al, . . .). However, it cannot encompass the complexity observed for transition metals, where  $d$  electrons with a higher degree of localization than  $sp$  electrons can still participate to optical processes. This indicates a potentially important role of electron confinement within more or less diffuse orbitals. Moreover, it has already been shown that the increase of the electronic temperature strongly affects the shape of the  $d$  band [5]. Under such strong modifications of the electronic systems, it is important to extract from calculations an effective free-electron number per atom  $N_e$  classically defining  $n_e = N_e n_i$ . This effective parameter can have importance whenever experimental optical or thermal properties are derived and used to extract other parameters such as temperature, stress or conductivity from a nonequilibrium solid. The objective of the investigations presented here is to quantify the effects of thermal activation energy  $\sim k_B T_e$  around Fermi energy on  $N_e$  consistently with a rigorously calculated band-structure accounting for Fermi smearing and  $d$ -band shifting within the range of  $0.01 \leq T_e \leq 10^5$  K.

We report results from a systematic study on DOS energy broadening performed on a free-electron-like metal (Al) and on transition metals (Ni, Cu, Au, W, and Ti), some of them with noble character. Section II is devoted to the calculation and procedure details. In Sec. III, DOS dependence on the electronic temperature is discussed. We focus on the observable energetic shift and narrowing of the  $d$  band and the implications on the chemical potential. Finally, in order to obtain the electron

density relevant to light absorption, heat flux, or mechanical stress induced by electronic heating, an estimation of the number of free-electron per atom, based on delocalized states considerations, is calculated at all electronic temperatures and discussed for all metals in Sec. IV. Concluding remarks on the effects of  $n_e$  evolution on energetic and transport parameters, especially on electronic pressure and electronic heat capacity are made in Sec. V.

## II. CALCULATIONS DETAILS

Calculations were done in the framework of the density functional theory (DFT) [20,21], by using the ABINIT package [22], which is based on a plane-waves description of the electronic wave functions. Projector augmented-waves atomic data [23–25] (PAW) are used to model nucleus and core electrons. The generalized gradient approximation (GGA) in the form parameterized by Perdew, Burke, and Ernzerhof [26] or the local density approximation (LDA) functional developed by Perdew and Wang [27] are considered for the exchange and correlation functional. Semicore electronic states are included in PAW atomic data of Ti and W as they significantly improve the description of material properties. The Brillouin zone was meshed with Monkhorst-Pack method [28], with a  $30 \times 30 \times 30$   $k$ -point grid. From the studied metals, only Ni is expected to have ferromagnetic properties, but our calculations showed that magnetic properties vanish above  $T_e = 3 \times 10^3$  K, thus all calculations were done without using spin-polarized methods. To ensure high accuracy of calculations, lattice parameters were relaxed up to the point where stress goes beyond  $10^{-4}$  eV/Å, with a cutoff energy of 40 Ha.

Al, Ni, Cu, Au, Ti, W crystallize in different phases depending on the environment conditions. Here, we focus on crystal structures adopted by metals at ambient conditions, namely, face-centered cubic (fcc, space group  $Fm\bar{3}m$ , 225) structure for Al, Ni, Cu and Au; hexagonal close-packed (hcp, space group  $P6_3/mmc$ , 194) structure for Ti; and body-centered cubic (bcc, space group  $Im\bar{3}m$ , 229) structure in the case of W. Once structures are chosen, the accuracy of PAW atomic data is tested through calculations at  $T_i = T_e = 0$  K conditions of lattice parameters and bulk moduli using Birch-Murnaghan equation of states. A good agreement is found between our calculated values and experimental data, that are provided in Table I. Some differences are noticeable between computed and experimental bulk moduli [31–33], especially when zero-point phonon effects are not taken into account [31]. This confirms the reliability of the used PAW atomic data. The theoretical lattice parameters computed at this step are then used to calculate  $T_e$  dependent DOS.

To model laser irradiation effects, we consider time scales where the electrons are thermalized and their distribution can be described by electronic temperatures. Calculations were done with  $T_e$  ranging from  $10^{-2}$  to  $10^5$  K, while  $T_i$  remains equal to 0 K. A number of 40 bands per atom is used to ensure a maximum occupation below  $10^{-4}$  electrons of the highest energy band at  $10^5$  K.  $T_e$  dependent DFT calculations are performed following the generalization of the Hohenberg and Kohn theorem on many-body systems to the grand canonical ensemble as proposed by Mermin [29]. The finite electronic temperature is taken into account

TABLE I. Electronic structure of atoms and theoretical, experimental, and relative error (%) of lattice parameters ( $\text{\AA}$ ) and bulk moduli (GPa) of metal phases at ambient conditions.

Elt	XC functionals	Elec. struc.	Chem. struc.	$l_{\text{th}}$	$l_{\text{exp}}$	Rel. err.	$B_{\text{th}}$	$B_{\text{exp}}$	Rel. err.
Al	GGA	$3s^2 3p^1$	fcc	4.04	4.05	-0.4	79	81	-2
Ni	GGA	$3d^8 4s^2$	fcc	3.51	3.52	-0.3	192	191	1
Cu	GGA	$3d^{10} 4s^1$	fcc	3.64	3.61	0.6	142	133	6
Au	LDA	$5d^{10} 6s^1$	fcc	4.05	4.08	-0.7	195	167	14
Ti	GGA	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	hcp ( <i>a, b</i> )	2.93	2.95	-0.6	112	114	2
			hcp ( <i>c</i> )	4.66	4.69	-0.6			
W	GGA	$5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^4 6s^2$	bcc	3.18	3.17	0.7	295	296	-5

by considering a Fermi-Dirac distribution function applied to the Kohn-Sham eigenstates, ensuring a single thermalized state of electrons during the self-consistent field cycle. This involves a  $T_e$  dependent electronic density and an electronic entropy part in the free-energy potential with implicit and explicit dependencies [22,30]. Equilibrium electronic density at a finite electronic temperature is determined by minimizing the free energy, the variational functional here, resulting in a  $T_e$  dependent electronic structure.

### III. $T_e$ EFFECT ON DENSITY OF STATES

The following discussion is based on the precise determination of the electronic density of states of all the considered metals. Calculations are performed at twelve different electronic temperatures, from  $10^{-2}$  to  $10^5$  K [34]. The DOS and associated Fermi-Dirac electronic distribution functions of the discussed metals are shown in Fig. 1 at the electronic temperatures of  $10^{-2}$ ,  $10^4$ , and  $5 \times 10^4$  K. Here, for simplicity, the beginning of the valence band of the DOS was set at 0 eV for each  $T_e$ . According to this representation, the number of valence electrons  $N_e^v$  can be expressed as

$$N_e^v = \int_0^\infty g(\varepsilon, T_e) f(\varepsilon, \mu, T_e) d\varepsilon, \quad (1)$$

where  $g(\varepsilon)$  is the DOS and  $f(\varepsilon, \mu, T_e)$  is the Fermi-Dirac distribution,  $f(\varepsilon, \mu, T_e) = \{\exp[(\varepsilon - \mu(T_e)) / (k_B T_e)] + 1\}^{-1}$ .

If we first focus the discussion on the DOS obtained at  $T_e = 0$  K, we can notice that they are similar to previous works [5,19,35]. For Al, the DOS adopts the shape of square root function of the energy, characteristic for a free-electron-like metal. With transition metals, the  $d$  band appears with a typical  $d$  block having a much higher density. This  $d$  block is filled or almost filled in case of Ni, Cu, and Au, while the filling is roughly 1/3 and 1/2 in the case of Ti and W as showed by the location of the Fermi energy. Generally speaking, the  $d$  bands are narrow in the case of Ni, Cu, and Au since almost all  $d$  states are filled, which leads to a weak and nondirectional character of the  $d$  bonding [36]. On the contrary, they are much more expanded with the presence of pseudogaps in the case of Ti and W, exhibiting a stronger and more directional  $d$  bonding [36].

#### A. Shift and shrinking of the $d$ block

Density of states exhibit different dynamics when the electronic temperature increases. In the case of Al for example,

the DOS is almost insensitive to  $T_e$ . This constant behavior of the electronic structure was already noticed in Ref. [5]. On an other hand, transition metals exhibit more complex DOS due to the presence of  $d$  bands. Metals with  $d$  block fully or almost fully occupied by electrons (Ni, Cu, and Au) exhibit a shrinking and a strong shift of the  $d$  block toward lower energies when  $T_e$  increases. On the contrary, metals with partially filled  $d$  block (Ti and W) display an expansion and a shift toward higher energies of their  $d$  block when  $T_e$  is increased. In order to quantify these phenomena, we show in Fig. 2 the relative change of the  $d$  block center  $[\Delta \varepsilon_d(T_e) = \varepsilon_d(T_e) - \varepsilon_d(0)]$  as well as the relative change of the  $d$ -block width  $[\Delta W_d(T_e) = W_d(T_e) - W_d(0)]$  with  $T_e$ . For simplicity, they are deduced by considering a rectangular band model, whose sides are evaluated from the side slope of the electronic density surrounding the  $d$  block. Then, the  $d$ -block center and width are estimated as  $\varepsilon_d(T_e) = (\varepsilon_d^r + \varepsilon_d^l)/2$  and  $W_d(T_e) = \varepsilon_d^r - \varepsilon_d^l$ , where  $r$  and  $l$  superscripts correspond to the right and left sides of the rectangle, respectively.

The  $d$ -block modifications observed here for Au were already reported in Ref. [5], with an explanation of the phenomenon based on changes of the electronic screening. When an electronic temperature is applied, the depopulation of  $5d$  block leads to a decrease of the electronic screening which makes the effective electron-ion potential more attractive [5]. The consequence is a global shift of the electronic states toward lower energies. A similar effect likely occurs in the case of Ni and Cu even if the depopulation is now concerning  $3d$  electrons instead of  $5d$  as in Au. Considering the shift toward higher energies and extension of the  $d$  block in case of Ti and W, one should expect an increase of the screening effect with the augmentation of  $T_e$  for these two metals. To validate this assumption, the change of the number of  $d$  electrons  $\Delta N_d$  and the changes of Hartree energies  $\Delta E_{\text{Ha}}$  as a marker of the changes of electronic localization have been evaluated and are presented in Fig. 3. We specify that the concept of electronic localization refers to a certain degree of spatial concentration of the charge density. The relevance of these observations are discussed below.

Except the case of Al, all considered metals have electronic configurations in the form of  $(n-1)d^x ns^y$ . Since the main quantum number is one of the dominant parameter characterizing the diffuse nature of an orbital [37],  $(n-1)d$  orbitals are more localized and overlap less than  $ns$  ones. Consequently, the resulting  $d$  band is confined energetically with higher density of state. Electrons occupying this band are

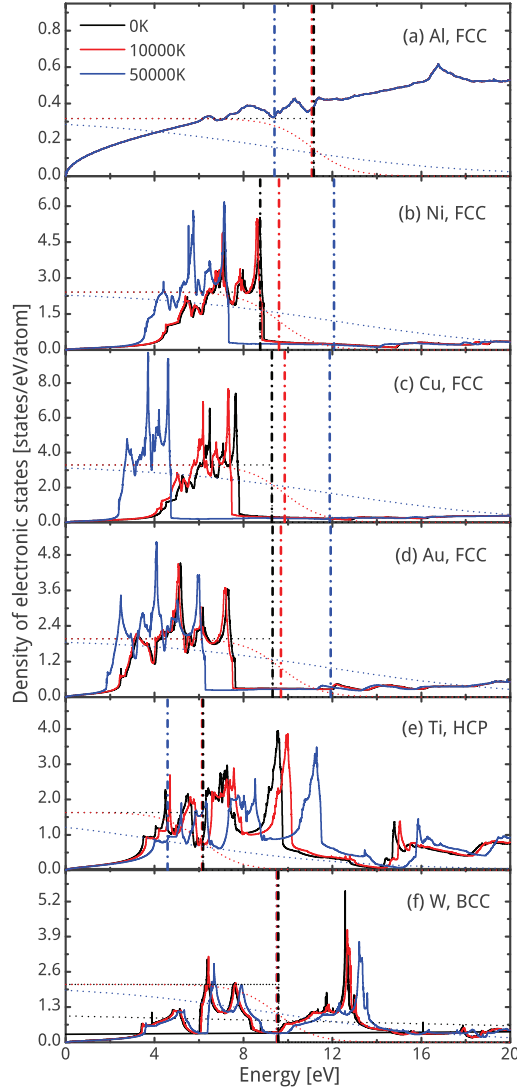


FIG. 1. (Color online) Electronic density of states (solid lines), associated Fermi-Dirac distribution functions (dotted lines) and corresponding electronic chemical potential (dashed lines) for all studied metals. Data for the following electronic temperatures are shown:  $10^{-2}$  (black),  $10^4$  (red), and  $5 \times 10^4$  K (blue) curves [34].

also experiencing spatial localization. Thus, one can expect that changes in the electronic screening mainly come from changes of the electronic occupation of this  $d$  band. To gather deeper insight, we computed the number of  $d$  electrons from integrations of angular-momentum projected DOS, and we plotted  $\Delta N_d$  as a function of  $T_e$  in Fig. 3(a). As expected,  $\Delta N_d$  decreases for Ni, Cu, and Au.  $T_e$  depopulates the  $d$  band, which leads to a decrease of the electronic screening as discussed previously. At the opposite,  $\Delta N_d$  increases for Ti and W. This is a consequence of partially filled  $d$  block, since electronic

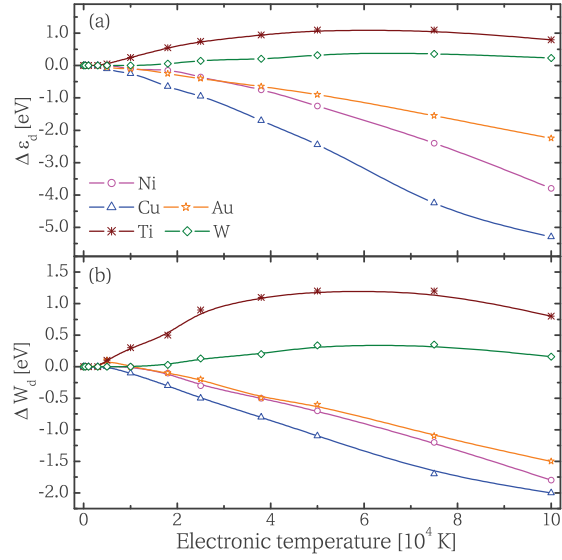


FIG. 2. (Color online) Relative changes of the  $d$  block center (a) and width (b) with the electronic temperature, for all studied transition metals.

excitation depopulates both  $sp$  bands and the bottom part of the  $d$  band and populates the top part of the  $d$  band. Semicore electronic states also undergo an electronic depopulation at  $T_e$  above  $5 \times 10^4$  K. For example, at  $10^5$  K, the depopulation reaches 0.3 electrons for  $3p$ -semicore electronic states of Ti and 0.4 electrons for  $4f$ -semicore electronic states of W.

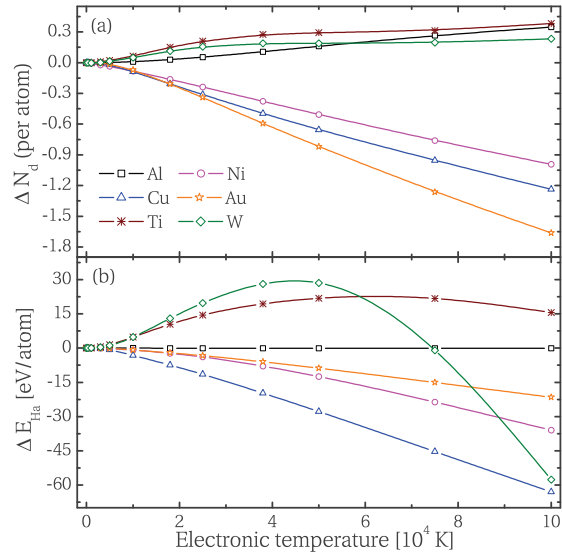


FIG. 3. (Color online) Changes of the number of  $d$  electrons (a) and changes of the Hartree energy (b) with respect to the electronic temperature.

Consequently, the total number of  $d$  electrons increases in agreement with a strengthening of the electronic screening at least up to  $5 \times 10^4$  K, where the depopulation of semicore states seems to moderate the effect, as we can see in Fig. 2 with a decrease of shifts and width changes. Finally, the behavior of Al is particular with an increase of  $N_d$  and no effects on the density of states. This is related to the occupation of a high-energy  $d$  band that does not contribute to the electronic localization.

However, DOS angular-momentum projection methods suffer from some drawbacks. Firstly, they are performed on spheres centered on atoms and there is always some intersphere information lost during the process. Consequently, some electronic states and some electrons are not accounted for. Secondly, projections on angular-momentum do not allow distinctions between  $3d$ ,  $4d$ , or  $5d$  bands. Then, the number of  $d$  electrons computed can be the summation of electrons from localized  $(n-1)d$  band with  $nd$  or even  $(n+1)d$  delocalized bands. Thus, the variation of  $d$  electron numbers has some uncertainties, but still provides information about trends. In order to get a more precise perspective of how electronic screening is affected by  $\Delta N_d$ , we rely on Hartree energy. The changes of Hartree energies with respect to  $T_e$  are plotted in Fig. 3(b). We recall that this energetic term is the Coulomb repulsive self-energy of the electronic density:  $E_{\text{Ha}} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ . It corresponds to the global electron-electron interaction. In a perfectly homogeneous spatial distribution, this quantity would reach a minimum value, however, constrained by the electronic structure, electrons are not homogeneously distributed. Specifically, semicore states and  $(n-1)d$  bands strongly concentrate the charge density, which generates an electronic screening of the nucleus. Variations of the electronic occupation of these electronic states with  $T_e$  impact Hartree energies, which can be related to a change of electronic screening. Thus the evolution of  $\Delta E_{\text{Ha}}$  with  $T_e$  is an indicator for the gain or the loss of electronic localization. This will be mainly the consequence of  $N_d$  changes due to the spatial confinement of the  $(n-1)d$  band, we discussed above. The evolution of  $\Delta E_{\text{Ha}}$  also reflects the change of electronic screening of the ions. In Fig. 3, we can notice a good correlation between  $\Delta N_d$  and  $\Delta E_{\text{Ha}}$  with  $T_e$  at least up to temperatures of  $5 \times 10^4$  K. When the number of  $d$  electrons decreases there is a loss of electronic localization. This leads to a decrease of  $E_{\text{Ha}}$ , which signals a decrease of electronic screening. The opposite phenomenon occurs when the  $N_d$  increases, with a gain of electronic localization leading to an increase of  $E_{\text{Ha}}$  correlated to an increase of electronic screening. Finally,  $\Delta E_{\text{Ha}}$  of Al remains roughly equal to zero, while the electronic occupation of high-energy bands increases. It confirms that high-energy bands, including  $d$  bands, are sufficiently delocalized to be considered as ineffective on electronic localization.

From  $E_{\text{Ha}}$  and  $N_d$  changes, some unexpected behaviors are also observed. Firstly,  $\Delta N_d$  is correlated to  $\Delta E_{\text{Ha}}$  in the case of Cu and Ni. The stronger is the decrease of  $\Delta N_d$ , the stronger is the decrease of  $\Delta E_{\text{Ha}}$ . However, this rule is no longer available when considering Au. This is due to the fact that  $d$  electrons belong to the  $5d$  orbitals in the case of Au whereas they belong to  $3d$  orbitals in the case of Cu and Ni. Associated to more diffuse orbitals,  $d$  electrons of Au are already less

localized than those of Cu and Ni, and it leads to a lower loss of localization when  $d$  band is depopulated with the increase of  $T_e$ . In other words,  $\Delta E_{\text{Ha}}$  is lowered in the specific case of Au since its  $d$  electrons are already less localized. Secondly,  $\Delta E_{\text{Ha}}$  is not correlated to  $\Delta N_d$  in case of Ti and W at electronic temperature higher than  $5 \times 10^4$  K. Whereas the number of  $d$  electrons still increases, the Hartree energy decreases, with a particularly strong decrease for W. This is attributed to the electronic depopulations of semicore electronic states that occur at high  $T_e$  as discussed above. The strong evolution of Hartree energy for W originates from the significant change of electronic screening generated by the depopulation of highly localized  $4f$  electrons. We assume here that semicore electrons are fully thermalized with valence electrons even if semicore thermalization time scales are difficult to estimate. Being low in energies, these semicore states are not directly excited by laser irradiation and thermalization time is dependent on electron-electron collision frequency [11,38]. At  $10^5$  K, Fisher *et al.* [38] estimate about 1–10 successful impact probabilities during irradiation time scale, for binding energies of semicore electronic states similar to the ones considered here. This suggests a short thermalization time but accurate description is beyond the scope of the present work.

Generally speaking, we note a relatively good agreement between  $\Delta N_d$  and  $\Delta E_{\text{Ha}}$  on one side, and  $\Delta \varepsilon_d$  and  $\Delta W_d$  on the other side. For Ni, Cu, and Au, the decrease of  $\Delta N_d$  leads to a loss of electronic localization that generates a decrease of  $\Delta E_{\text{Ha}}$ . The effect can be related to the decrease of the electronic screening and thus to the increase of the global electron-ion effective potential that shifts electronics states of these metals toward lower energies. This shift applies nonhomogeneously on the  $d$  block since bottom  $d$  block is less affected by depopulation and thus by changes of electronic screening than the top part, as can be seen on Fermi-Dirac distributions in Figs. 1(b)–1(d). As a result the  $d$  block shrinks, and  $\Delta \varepsilon_d$  and  $\Delta W_d$  decrease. Shifts also apply to electronic states of higher energies, as shown for Cu in Figs. 4(a) and 4(b). For Ti and W, the increase of  $\Delta N_d$  leads to an increase of  $\Delta E_{\text{Ha}}$ . The corresponding gain in electronic localization produces a stronger electronic screening. As a result, the electron-ion effective potential is less attractive and bands are shifted toward higher energies. It also applies inhomogeneously to the  $d$  block with its bottom states less affected by changes of electronic population than its top states, as can be seen on Fermi-Dirac distributions in Figs. 1(e) and 1(f). As a consequence, the  $d$  block extends and is shifted toward higher energies, and  $\Delta \varepsilon_d$  and  $\Delta W_d$  increase. Higher-energy electronic states are also affected by this increase of electronic screening, as we can note with the shift of other bands toward higher energies for Ti in Figs. 4(c) and 4(d). This discussion synthesizes  $T_e$  effects on DOS for a range of representative metals, with various possible impacts on electronic properties.

## B. Electronic distributions

As discussed above, the electronic distribution is ensured by the Fermi-Dirac function characterized by the electronic chemical potential  $\mu(T_e)$ . As already showed by Lin *et al.* [19], the electronic chemical potential exhibits strong variations, depending on the material studied. More precisely, these



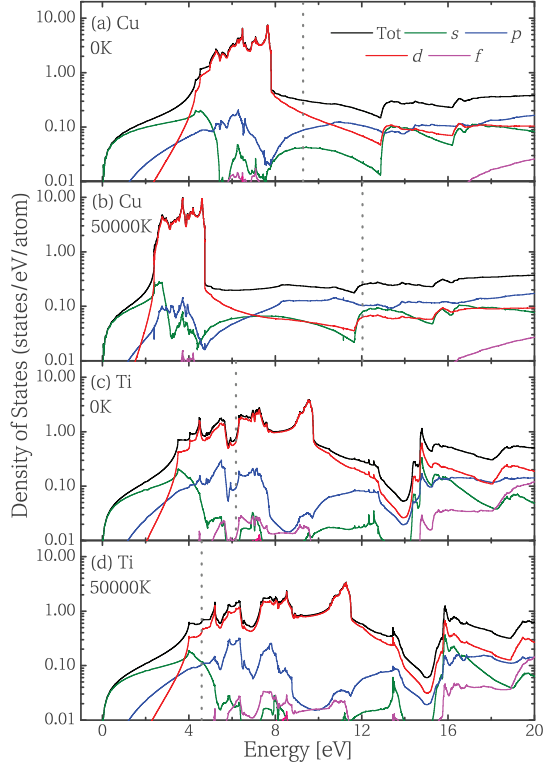


FIG. 4. (Color online) Evolution of the total DOS and *spdf* components of the DOS for Cu at 0 (a) and  $5 \times 10^4$  K (b), and for Ti at 0 (c) and  $5 \times 10^4$  K (d). Dashed lines correspond to Fermi levels.

variations are related to the asymmetric distribution of the density of electronic states from both sides of the Fermi energy. For this reason, the electronic chemical potential moves toward higher energies in the case of Ni, Cu, and Au, while it is displaced toward lower energies in the case of Al, Ti and W. In the present calculations, the  $T_e$  dependence of the DOS produces important shifts of the *d* block. Since the *d* block concentrates electronic states,  $\mu(T_e)$  is also strongly affected by these shifts. In Fig. 5, the relative changes of the electronic chemical potential is shown for all studied materials.

One important observation has to be made here. Previous works [19] reported evolutions of  $T_e$  dependent properties computed from DOS performed at  $T_e = 0$  K. In the present case, this approach takes into consideration the relaxation of DOS with  $T_e$ , and changes in the electronic structure are impacting the electronic chemical potential. As a general note, one can observe that trends are similar between the temperature evolution of  $\mu$  derived from  $T_e$  dependent DOS and  $\mu$  originating from  $T_e = 0$  K DOS. The agreement is very good in the case of Al, that we can attribute to weak changes of its electronic structure with  $T_e$ . However, in case of Ni, Cu, and Au, the increase of  $\mu$  is lowered in  $T_e$  dependent DOS situation, a difference that is due to the shift of the *d* block with  $T_e$ . Since the *d* block is the main electron reservoir, when

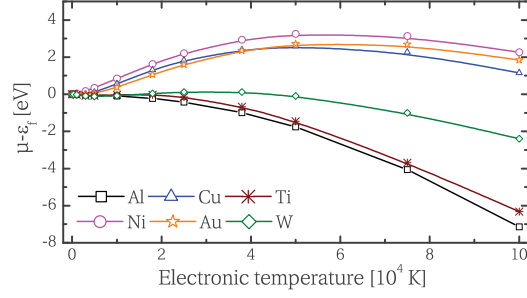


FIG. 5. (Color online) Electronic chemical potential evolution with the electronic temperature for all studied metals.

it is shifted toward lower energies, the electronic chemical potential accounts for this evolution and its displacement tends to follow. In the case of Cu, for example, at  $5 \times 10^4$  K,  $\mu$  from  $T_e$  dependent DOS is decreased by 2 eV compared to  $\mu$  from  $T_e = 0$  K DOS. For W and Ti, the decrease of  $\mu$  is also lowered in  $T_e$  dependent DOS. This is attributed to the shift of the *d* block toward higher energies, which is accommodated by  $\mu$ . This indicates the importance of considering  $T_e$  effects on band structure while regarding the evolution of electronic populations, with direct consequences on the determination of free-electron numbers.

#### IV. FREE-ELECTRON NUMBERS

The number of free electrons is a quantity difficult to define since the quality of being “free” is elusive. In metals, electrons are implicitly considered as free if they belong to orbitals having the highest main quantum number in the atomic electronic configuration (EC) [39]. For example, EC of Al and Cu are respectively  $3s^2 3p^1$  and  $3d^{10} 4s^1$ , and their corresponding number of free electrons are three and one, respectively. The highest main quantum number is chosen as it characterizes the diffuse and overlapping nature of the orbitals. Hence electrons belonging to those orbitals are assumed to be free of moving in a large space and by extension in the whole metal, with trajectories limited by collisions and with parabolic dispersion laws. However, the use of atomic electronic configurations induces a degree of incertitude when applied to condensed phases. In addition,  $N_e$  determined from EC does not allow any change while  $T_e$  increases. As a consequence, and motivated by the necessity of giving a certain evaluation of the free-electron quantity, we computed the number of free electrons directly from the electronic structures of metals.

In order to improve the determination of  $N_e$ , we have to distinguish electrons belonging to localized states (assumed to be nonfree) from those belonging to delocalized states (considered as free). For this, it is important to determine which are the localized states in the density of states. *d* orbitals from electronic configuration of transition metals defined by  $(n-1)d^x ns^y$  are less diffuse than *sp* orbitals due to lower main quantum number. Consequently, they overlap less and thus interact less than *sp* orbitals. The resulting *d* bands produce a characteristic *d* block of very high density of electronic

states. At the opposite, *sp* bands are delocalized and generate *sp* bands of low density with a square root distribution, similar to Al (see Fig. 1). The difference of density between localized *d* block and delocalized *sp* bands is large and it is then easy to distinguish them in the DOS. Using a method to remove localized states from the DOS, one can compute free-electron numbers according to the previous description, i.e., electrons occupying delocalized electronic states only. Accordingly, the number of free electrons is given by the integration of the DOS weighted by the Fermi-Dirac distribution:

$$N_e = \int_0^\infty g_{\text{deloc}}(\varepsilon, T_e) f(\varepsilon, \mu, T_e) d\varepsilon, \quad (2)$$

with  $g_{\text{deloc}}$  being the delocalized part of the density of states only.

To remove localized states from the DOS, several methods can be used. One of the most simple implies to fit the density of states to a curve having a square root shape, as this will artificially remove the high density of states of the *d* block [40]. The square root shape is chosen since it is the distribution of the density of electronic states adopted by a free-electron-like metal, as observed for Al in Fig. 1(a). Considering the electronic structure of *d* band metals, square root shape is thus a criterium for identifying delocalized states. Here, in order to keep all DOS subtleties, this square root fit is only used to replace the *d* block, resulting in a DOS of delocalized states, that can be written as

$$g_{\text{deloc}}(\varepsilon) = g(\varepsilon) - [g(\varepsilon) - \alpha\sqrt{\varepsilon}]_{d \text{ block}}, \quad (3)$$

where  $\alpha\sqrt{\varepsilon}$  is the fit of the DOS. The correction is only applied to the energy range containing the *d* block. Figure 6 exemplifies the whole process in the case of the DOS of Cu, indicating the fit results at  $5 \times 10^4$  K. By proceeding that way, a small part of *d* electrons also contributes to the free electron number. We assume that a small part of the *d* band can be considered as delocalized too. The analysis of Hartree energies [Fig. 3(b)] already showed that some *d* electrons are less localized than others (case of Au 5*d* electrons versus case of 3*d* electrons of Ni and Cu). Moreover, the *d* band is not restricted to the very localized *d* block, as shown in Fig. 4. Part of it easily matches a square root distribution of electronic states, indicating non-negligible overlaps and interactions

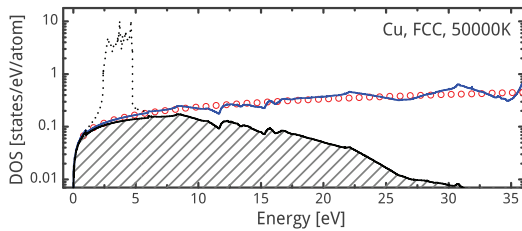


FIG. 6. (Color online) The blue curve is the density of delocalized electronic states for Cu at  $5 \times 10^4$  K. The empty red dots show the square root fit of the DOS and the dotted black curve represents the removed part of the initial DOS, constituted of the noncontributing localized *d* block. The hatched part refers to the free electrons and is computed from the integration over the Fermi-Dirac distribution corresponding to Eq. (2).

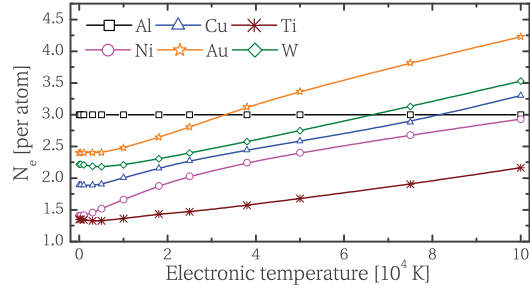


FIG. 7. (Color online) Evolution of the number of free electrons per atom ( $N_e$ ) with the increase of  $T_e$ , for the considered metals.

between *d* components, in a similar way to what is observed with *sp* components. Finally, as previously discussed, *d* bonds are mainly weak and nondirectional [36], thus it would not be surprising that, despite a strong localization character, part of *d* electrons have an ability to be mobile.

Once they are only made of delocalized states, the DOS can now be integrated and  $N_e$  can be deduced. The number of free electrons per atom for all considered metals is presented in Fig. 7. It shows strong variations as  $T_e$  increases, except in the case of Al, where this number remains constant with  $N_e = 3.0$  free electrons per atom. This is an expected free-electron behavior since excited electrons are leaving delocalized states to reach other delocalized states. For Ni, Cu, and Au, the localized *d* block can be considered as a reservoir of nonfree electrons susceptible to be depopulated with  $T_e$ , depending on the relative location of the Fermi energy. Then, nonfree electrons from the localized *d* block reach delocalized states and become free, which leads to an increase of  $N_e$  with  $T_e$ . In the case of Ti and W, the partially occupied *d* block plays an ambivalent role. At low  $T_e$ , the bottom part of the *d* block is filled of nonfree electrons while the top part is empty but consists of localized states that can potentially trap excited electrons. As a consequence,  $N_e$  remains constant or slightly decreases at low electronic temperatures. However, at temperatures above  $10^4$  K,  $N_e$  increases as in the case of Ni, Cu, and Au, by populating delocalized states of higher energy.

The typical values of  $N_e$  deduced only from electronic configurations of isolated atoms are independent on the electronic temperature. They are provided in Table II alongside with the  $N_e$  obtained by the present approach at 0 K. As already mentioned, we obtained a good agreement in case of Al since the electronic structure is only made of delocalized states and thus  $N_e$  remains constant and equal to the number of electrons from EC. However, differences can be large with respect to other metals, especially since electronic structure of condensed phases allows the transfer

TABLE II. Number of free electrons, from Ref. [39] and from this work obtained at  $T_e = 0$  K.

$N_e$	Al	Ni	Cu	Au	Ti	W
Ref. [39]	3	2	1	1	2	2
This work	3.0	1.4	1.9	2.4	1.4	2.2

of electrons between bands. They also come from the fact that we considered the  $d$  band as partially delocalized. We observed that the free-electron numbers calculated here approach values from other estimations [10,41]. In case of Au, the present  $N_e$  is higher than the value typically used. This is attributed to different Fermi energies, almost twice higher in our case (10.2 eV) than the value generally considered in the literature (5.5 eV) [39]. It should also be noted that prior hypothesis concerning the charge density led to compensating corrections on other electron parameters related to classical models (Drude), via e.g., the effective mass used for Au [42].

## V. ENERGETIC AND TRANSPORT PARAMETERS

In order to investigate to what level the band-structure dependence on the excitation degree (via  $T_e$ ) affects macroscopic transient characteristics and physical quantities, we evaluated thermodynamic properties of electrons when  $T_e$  differs from  $T_i$ . Such excitation character corresponds to ultrashort pulse laser irradiation of metal free surfaces, where the spatiotemporal evolution of the electron distribution and its return to equilibrium is calculated by a Boltzmann formalism [18] or by the two temperature model (electronic thermalization assumed). We recall that the TTM describes the energy evolution of electrons and ions subsystems using two diffusion equations coupled by an electron-phonon transfer term [13]. The electronic thermal energy gain is connected to the temperature by the electron specific heat  $C_e$ . An accurate evaluation of this property is crucial in laser-matter interaction simulations since it provides a correct estimate of the rise of temperature in the electron system. TTM enables to take into account nonequilibrium effects on the kinetics of the material when it is included in classical molecular dynamics simulations or in two temperatures hydrodynamics approaches [6,43,44]. The electronic contribution to  $P_e$  results directly from the electron heating, depending thus on  $T_e$  but also on the density of states. Consequently, swift matter dynamics start especially due to the pressure gradient generated in the electron system. The key parameters to correctly reproduce the ultrafast nonequilibrium evolution of the material are then based on an electronic equation of states, connecting electronic specific heat  $C_e$  and pressure  $P_e$  with free-electron density  $n_e$  and temperature.  $C_e$  and  $P_e$  are generally derived from the thermodynamic properties of an ideal Fermi gas [45–48]. This work allows to insert the subtle effects of DOS modifications allowing more accurate perspectives. Transport properties, i.e., electronic thermal and electrical conductivity and electron-phonon coupling strength are also important to complete the kinetic equations but they are beyond the scope of this paper and will be only briefly mentioned. We will focus here on the influence of band structure evaluation on electronic thermodynamic properties.

The electron specific heat of metals can be derived with respect to the electronic temperature by  $C_e = \partial E / \partial T_e$ , where  $E$  is the internal energy of the electron system. The evolution of the specific heat under electronic excitation is shown in Fig. 8 where several typical behaviors are observed. For Al,  $C_e$  rapidly saturates to the lowest value of all other considered metals. The rest of metals remains far from saturation and

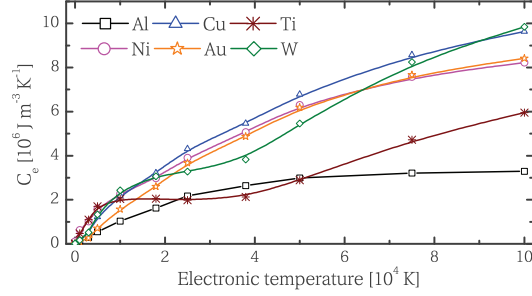


FIG. 8. (Color online) Evolution of the electronic heat capacity with respect to the electronic temperature for the studied metals.

reaches much higher values than Al. For W and Ti,  $C_e$  exhibits a first leveling from  $10^4$  to  $4 \times 10^4$  K and restarts to increase at higher temperatures. At low and intermediate  $T_e$ , a relatively good agreement is found with those obtained from  $g(\epsilon)$  evaluated at 0 K, where  $[\partial g(\epsilon) / \partial T_e]_V$  is neglected [19]. For transition metals, increasing discrepancies appear at higher temperatures, mainly due to shifts of the  $d$  block that are highly affected by  $T_e$  increase. As expected, the temperature dependence of  $C_e$  is linear at low electronic temperature and tends to saturate for high  $T_e$  toward the nondegenerate limit  $3/2 n_e k_B$ , where  $n_e$  includes both free electrons and part of  $d$  electrons. As already mentioned by Lin *et al.* [19], thermal excitation from the  $d$  band results in a positive deviation of  $C_e$  from the linear temperature dependence. Similar results are obtained with our temperature dependent calculations, with an additional deviation resulting from excitation of semicore electrons in case of Ti and W and high  $T_e$ .

The electronic pressure  $P_e$  is determined by the derivative of the electronic free energy  $F$  with respect to volume as  $P_e = -\partial F / \partial V = -\partial E / \partial V + T_e \partial S / \partial V$ , where  $S$  is the entropy of the system. The last term corresponding to the entropy contribution to the pressure has been shown to be largely dominant in this range of  $T_e$  [30].  $P_e$  evolution for the different metals is plotted in Fig. 9 and shows that  $P_e$  increases rapidly as  $T_e^2$  for low excitation then scales as  $T_e$  for higher temperatures. At  $2.5 \times 10^4$  K, the electronic pressure is in the order of tens of GPa, and exceeds 100 GPa at  $5 \times 10^4$  K for all metals except Al. Finally, at  $10^5$  K, more than 300 GPa are reached in case of Ni, Cu, Au, and W, while it approaches a level of 200 GPa in case of Al and Ti. The fast increase of the electronic pressure is of interest since it is likely impacting the stability or the properties of materials and their evolution upon excitation, notably the initial steps of the thermodynamic trajectories. This strong increase of  $P_e$  with  $T_e$  comes from the occupation of the high-energy states by the electrons, which is governed by the electronic structure and by entropic changes with the electronic temperature.

In order to exhibit band-structure effects and to test our free-electron approach, we renormalized  $P_e$  with respect to the free-electron gas pressure limit  $n_e k_B T_e$ . The ratio is plotted in the inset of Fig. 9. At low electronic temperatures, degeneracy and band structure effects are dominating and the curves are far from the value of unity, that would characterize an ideal

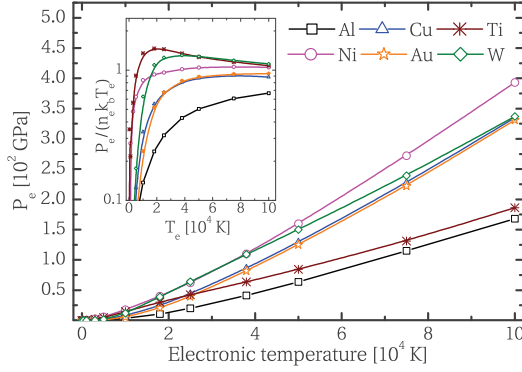


FIG. 9. (Color online) Evolution of the electronic pressure with the electronic temperature for all the studied elements. (Inset) Renormalization of  $P_e$  with respect to the free-electron gas pressure limit  $n_e k_B T_e$ .

nondegenerated electron gas behavior. However, at higher electronic temperatures, curves tend to saturate at the value of 1.0, which indicates that the free electron numbers we have derived are consistently characterizing the electronic pressure of the system. This asymptotic behavior is not achieved using constant values of  $n_e$  given by Ref. [39]. On an other hand, the effect of the entropy contribution on the renormalized  $P_e$  is enhanced. The entropy contribution reflects the electronic disorder centered around the Fermi level. It comes from a compromise between the number of available electronic states and the number of electrons allowed to fill these states. In this context, when the Fermi level is within the  $d$  block, the entropy effect is stronger, as for Ti and W, than when it is located somewhere else in the DOS (as in the case of Ni, Cu, Au). Al shows the lowest renormalized values due to lowest density of states.

Based on these results, an equation of states of the electron system can be constructed, including the interactions with a static array of positive ions but neglecting interactions with phonons. To predict laser light absorption, subsequent material heating and eventual phase transitions, the transport model should take into account the observed changes in band structure. In a first approach, transport properties can be estimated based on classical formulas but including the evolution of  $n_e$  with  $T_e$ . In this way,  $k_e$  conductivity can be estimated roughly based on the relation derived from the kinetic equation between the electron heat capacity and  $k_e$  [49]. If  $\tau_e$  is the relaxation time between collisions and  $v_e$  the average electron velocity, then the mean free path  $l_e = v_e \tau_e$  allows to make the standard connection which writes  $k_e(T_e) = \frac{1}{3} C_e(T_e) l_e v_e$ . Concerning the laser absorption, insights from the classical formalism of an electron in an optical electric field, i.e., the Drude-Lorentz model, can also be obtained from the calculated properties. Whereas the energy levels and their own occupation define the response of the material to applied optical fields, it is possible to describe the dielectric function by intraband and interband contributions. The optical properties are related to the structure and the electronic configuration of the material and the interband is

highly sensitive to the DOS derived in Sec. III. On the other hand, the intraband part (Drude) only depends on the number of free carriers per atom and on an effective momentum scattering time  $\tau$  as  $\sigma = n_e e^2 \tau / m(1 - i\omega\tau)$ , where  $\omega$  is the laser angular frequency. In this way, it becomes possible to make reasonable deductions about excitation when optical property changes are measured [50]. These insights could become more accurate if we consider informations based on electronic structure calculations, with higher computational costs in this case [51]. Simpler models based on  $n_e$  and interband transition from filled to empty states could be useful as a complementary approach, with nevertheless a lower accuracy.

## VI. CONCLUSION

In the present study,  $T_e$  dependent density functional calculations were performed on a representative range of metals: Al, Ni, Cu, Au, Ti, and W, with simple and transition character. Electronic temperatures from  $10^{-2}$  to  $10^5$  K were used to evaluate electronic properties in nonequilibrium conditions.

In a first step, DOS modifications with  $T_e$  are discussed. It is shown that almost all bands are affected by energy shifts, but the most affected states are those involving the localized part of the  $d$  band, which characterizes the transition metals. Shifts towards lower energies and shrinking are observed for filled or almost filled  $d$  block metals, illustrated by Ni, Cu, and Au. Shifts towards higher energies and extensions for partially filled  $d$  block, with Ti and W as examples. All these modifications are explained by evolutions of electron-ion effective potential that result from variation of the electronic screening generated by changes of the electronic occupation of the localized  $d$  block. This was validated by two consistent approaches, the evolution of the number of  $d$  electrons and the modification of the Hartree energies with  $T_e$ .

Changes of the DOS with electronic temperatures impact electronic properties, like the electronic chemical potential and the electronic heat capacities that are discussed and compared to previous calculations performed at  $T_e = 0$  K. A good agreement is obtained at low and intermediate temperatures, while an increasing discrepancy is observed when shifts within the electronic structures become stronger at high temperatures. The concept of electronic pressures is also addressed, with pressures rapidly reaching high values, of tens or hundreds of gigapascal, questioning material stability as  $T_e$  increases.

Free-electron numbers, dependent on the electronic temperature, are also computed from DOS. They are defined as belonging to delocalized states characterized by density of states having a square root energy dependence. As expected, for a free-electron-like metal as Al, this number remains constant. However,  $N_e$  always increases for transition metals, with specific behaviors depending of the filling degree of the  $d$  block. Ni, Cu, and Au exhibit a  $N_e$  that rapidly increases with  $T_e$ , while a small lag is observed for Ti and W, with an increase at higher temperatures. At high temperatures, these free-electron numbers are found consistent with  $P_e$  in an ideal-gas limit.



Finally transport properties were addressed via the evolution of the electronic heat capacity and the electronic pressure with  $T_e$ . The electronic heat capacity links the quantity of absorbed energy to the electronic temperature, giving an access to the number of free electrons. On the other hand, the rapidly growing electronic pressure may impact phase stabilities. Both are crucial properties, since significant deviations of the thermophysical properties of metals from the commonly used approximations may have important practical implications in ultrashort laser material processing applications.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge Marc Torrent for providing efficient PAW atomic data. This work was supported by the ANR project DYLISS (ANR-12-IS04-0002-01) and by the LABEX MANUTECH-SISE (ANR-10-LABX-0075) of the Université de Lyon, within the program “Investissements d’Avenir” (ANR-11-IDEX-0007) operated by the French National Research Agency (ANR). Part of the numerical calculations has been performed using resources from GENCI, Project gen7041.

- 
- [1] P. Balling and J. Schou, *Rep. Prog. Phys.* **76**, 036502 (2013).
  - [2] A. Cavalleri, *Science* **318**, 755 (2007).
  - [3] E. G. Gamaly, *Phys. Rep.* **508**, 91 (2011).
  - [4] M. E. Povarnitsyn, K. V. Khishchenko, and P. R. Levashov, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5120 (2009).
  - [5] V. Recoules, J. Clérouin, G. Zérah, P. M. Anglade, and S. Mazevet, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 055503 (2006).
  - [6] J. P. Colombier, F. Garrelie, N. Faure, S. Reynaud, M. Bounhalli, E. Audouard, R. Stoian, and F. Pigeon, *J. Appl. Phys.* **111**, 024902 (2012).
  - [7] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, *Phys. Rev. B* **73**, 134108 (2006).
  - [8] J. P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, and R. Stoian, *New J. Phys.* **14**, 013039 (2012).
  - [9] V. V. Zhakhovsky, M. M. Budzevich, N. A. Inogamov, I. I. Oleynik, and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 135502 (2011).
  - [10] S. E. Kirkwood, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, A. V. Brantov, V. Yu. Bychenkov, *Phys. Rev. B* **79**, 144120 (2009).
  - [11] B. Y. Mueller and B. Rethfeld, *Phys. Rev. B* **87**, 035139 (2013).
  - [12] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **31**, 232 (1956) [*Sov. Phys. JETP* **4**, 173 (1957)].
  - [13] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **66**, 776 (1974) [*Sov. Phys. JETP* **39**, 375 (1974)].
  - [14] C.-K. Sun, F. Vallee, L. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, *Phys. Rev. B* **48**, 12365 (1993).
  - [15] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2834 (1992).
  - [16] X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y. S. Lee, and M. C. Downer, *Phys. Rev. B* **50**, 8016 (1994).
  - [17] T. Ao, Y. Ping, K. Widmann, D. F. Price, E. Lee, H. Tam, P. T. Springer, and A. Ng, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 055001 (2006).
  - [18] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon, *Phys. Rev. B* **65**, 214303 (2002).
  - [19] Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, *Phys. Rev. B* **77**, 075133 (2008).
  - [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
  - [21] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
  - [22] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J. W. Zwanziger, *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582 (2009).
  - [23] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
  - [24] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
  - [25] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zerah, and X. Gonze, *Comput. Mater. Sci.* **42**, 337 (2008).
  - [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
  - [27] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
  - [28] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
  - [29] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **137**, A1441 (1965).
  - [30] S. Khakshouri, D. Alfé, and D. M. Duffy, *Phys. Rev. B* **78**, 224304 (2008).
  - [31] R. Gaudoin and W. M. C. Foulkes, *Phys. Rev. B* **66**, 052104 (2002).
  - [32] A. Dewaele, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. B* **70**, 094112 (2004).
  - [33] J. Zhang, Y. Zhao, R. S. Hixson, G. T. Gray, L. Wang, W. Utsumi, S. Hiroyuki, and H. Takanori, *Phys. Rev. B* **78**, 054119 (2008).
  - [34] Tabulated data of  $T_e$  dependent DOS and electronic properties are available online at <http://manutech-sise.universite-lyon.fr/dynopt>.
  - [35] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum Press, New York, 1986).
  - [36] A. V. Ponomareva, E. I. Isaev, Yu. Kh. Vekilov, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **85**, 144117 (2012).
  - [37] J. T. Waber and D. T. Cromer, *J. Chem. Phys.* **42**, 4116 (1965).
  - [38] D. V. Fisher, Z. Henis, S. Eliezer, and J. Meyer-Ter-Vehn, *Laser Part. Beams* **24**, 81 (2006).
  - [39] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
  - [40] P. A. Loboda, N. A. Smirnov, A. A. Shadrin, and N. G. Karlykhanov, *High Energy Density Phys.* **7**, 361 (2011).
  - [41] W. Ebeling, A. Förster, V. Fortov, V. Griaznov, and A. Polishchuk, *Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas* (Teubner, Stuttgart 1991).
  - [42] N. A. Inogamov, S. I. Ashitkov, V. V. Zhakhovskii, Yu. V. Petrov, V. A. Khokhlov, M. B. Agranat, S. I. Anisimov, K. Nishihara, and P. S. Komarov, “*Physics of Extreme States of Matter - 2009*” *The Compendium of the XXIV Int. Conf. on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, March 1–6, 2009, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia*, edited by V. E. Fortov *et al.* (Chernogolovka, 2009), pp. 7–11 [Abstr. of XXIV Int. Conf. on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Elbrus-2009), March 1–6, 2009, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, p. 22–23].
  - [43] N. A. Inogamov, Yu. V. Petrov, V. V. Zhakhovsky, V. A. Khokhlov, B. J. Demaske, S. I. Ashitkov, K. V. Khishchenko,

- K. P. Migdal, M. B. Agranat, S. I. Anisimov, V. E. Fortov, and I. I. Oleynik, *AIP Conf. Proc.* **1464**, 593 (2012).
- [44] Z. Lin, R. A. Johnson, and L. V. Zhigilei, *Phys. Rev. B* **77**, 214108 (2008).
- [45] R. M. More, K. H. Warren, D. A. Young, and G. B. Zimmerman, *Phys. Fluids* **31**, 3059 (1988).
- [46] L. Jiang and H.-L. Tsai, *J. Heat Transfer* **127**, 1167 (2005).
- [47] J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, and E. Audouard, *Phys. Rev. B* **71**, 165406 (2005).
- [48] K. Eidmann, J. Meyer-ter-Vehn, T. Schlegel, and S. Hüller, *Phys. Rev. E* **62**, 1202 (2000).
- [49] Y. V. Petrov, N. A. Inogamov, and K. P. Migdal, *JETP Lett.* **97**, 20 (2013).
- [50] J. P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, and R. Stoian, *Phys. Rev. E* **77**, 036409 (2008).
- [51] Z. Chen, B. Holst, S. E. Kirkwood, V. Sametoglu, M. Reid, Y. Y. Tsui, V. Recoules, and A. Ng, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 135001 (2013).





---

# Conclusion générale

Ce manuscrit rassemble une grande partie du travail de recherche auquel j'ai participé, que j'ai accompli ou que j'ai (co-)dirigé ces dernières années au sein du laboratoire Hubert Curien. Il m'a permis d'exposer les diverses voies d'excitation d'un matériau au moyen d'impulsions laser ultra-courtes que j'ai eu l'occasion d'appréhender. Nous avons ainsi vu que les excitations et les relaxations successives pouvaient prendre différentes formes, nécessitant des modélisations spécifiques et conduisant à des applications variées.

La modélisation de l'interaction laser-matière ne se conçoit pas de la même manière lorsque l'on appartient à un groupe théorique et lorsque l'on est immergé au sein d'un laboratoire expérimental, à vocation fondamentale mais également applicatif. J'ai pu me rendre compte de cette différence en quittant le CEA/DIF, dans lequel j'ai démarré ce travail de modélisation, pour rejoindre le laboratoire Hubert Curien. Dans le premier cas, mon objectif était de mener un travail théorique évolutif, adaptable à différentes sources de rayonnement, configurations expérimentales, et servant d'appui à de nombreux outils de diagnostics. Dans le second, l'importance est avant tout fixée par l'apport d'une diversité d'outils numériques, pouvant soutenir une interprétation multi-matériaux, multi-énergétiques et multi-échelles des effets de l'irradiation laser. La raison en est claire : on ne va pas changer toutes les années de source laser ! Mon court passage en post-doctorat à l'observatoire de Paris m'a permis de réaliser cette transition en douceur, puisque les simulations et les expériences étaient pensées par les mêmes personnes, en terme d'un seul et même projet.

La démarche suivie dans mon travail et celle proposée dans ce manuscrit s'inspirent de ce besoin expérimental et les résultats sont présentés sous la forme d'une inférence inductive entre les résultats issus de l'expérience et ceux fournis par un calcul numérique. Les deux voies servent en effet à valider une hypothèse pré-établie, les expériences ainsi que les codes de simulations de l'interaction laser-matière constituant une production volontaire et réfléchie de phénomènes observables et comparables. Pour cette raison également, j'ai été impliqué dès le départ dans des co-directions de thèses expérimentales, et pour lesquelles un travail moindre de modélisation était envisagé au départ. Plus récemment, l'occasion m'est donnée d'encadrer des travaux plus théoriques, me permettant d'étendre mes compétences de modélisation à différentes échelles et pour des phénomènes nouveaux. Je réalise maintenant que l'important reste les connaissances fondamentales et la méthode scientifique guidant le raisonnement.

Après un certain nombre d'années à explorer les effets liés à une impulsion laser ultracourte, je sens que mon rôle et mon action s'accroissent au sein de cette communauté. Ils se traduisent par des invitations dans plusieurs grandes conférences internationales (LPM, PIERS, E-MRS, ...) et par des sollicitations de collègues à participer à leurs projets. Il s'agit, je pense, de l'une des grandes satisfactions de notre métier de chercheur à laquelle il faut ajouter l'enrichissement scientifique mais aussi relationnel apporté par les doctorants et post-doctorants avec qui nous avons l'occasion de travailler. Une autre source de satisfaction vient de mon activité d'enseignement, dans

---

laquelle j'ai l'occasion de largement bénéficier des connaissances acquises en recherche, et qu'il m'est possible de transmettre, en partie, aux étudiants. Sur le plan humain, nos activités pédagogiques nécessitent une remise en question, une auto-critique, et une humilité dans une société étudiante en évolution permanente. Cette association est, je trouve, primordiale pour compenser un travail académique parfois en quête de légitimité. Plus récemment, mes responsabilités liées à l'élaboration, au financement et au suivi de projets de recherche constituent également une source d'enrichissement relationnel, scientifique et humain.

Pour les raisons évoquées, j'aimerais remercier mes collègues du laboratoire Hubert Curien et de Telecom Saint-Etienne, mais aussi ceux d'autres institutions avec qui je collabore ainsi que mes étudiants, qui participent au quotidien à ce que ce travail d'enseignant-chercheur m'apporte la plus grande satisfaction. Je souhaite également remercier les rapporteurs et les (futurs) membres de mon jury, pour leurs remarques et leur disponibilité. Enfin, je souhaite remercier, avec une attention particulière, ma famille et mes proches, en particulier bien sûr Virginie et Léo, pour leur soutien quotidien indéfectible.

